

---

# Anwendungen der atomaren Gasphasenabscheidung: Komplexe Nanostrukturen im Confinement und getragene Vanadiumoxidkatalysatoren

---

**Applications of atomic layer deposition: Complex nanostructures in confinement and supported vanadia catalysts**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades eines Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation von M. Sc. Philip Ruff

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Darmstadt 2018



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für  
Anorganische und Physikalische Chemie

---

Anwendungen der atomaren Gasphasenabscheidung: Komplexe Nanostrukturen im Confinement und getragene Vanadiumoxidkatalysatoren

Applications of atomic layer deposition: Complex nanostructures in confinement and supported vanadia catalysts

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades eines Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation von M. Sc. Philip Ruff

Erstgutachter: Prof. Dr. Christian Hess

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Darmstadt 2018

Tag der Einreichung: 16. Oktober 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2018

Jahr der Veröffentlichung auf TUPrints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-85130

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keine Prüfungsbehörde vorgelegen. Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 16. Oktober 2018

---

(P. Ruff)



---

# Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Druckversion der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Darmstadt, den 16. Oktober 2018

---

(P. Ruff)



---

## Zusammenfassung

---

Durch die Abscheidung aus der Gasphase bietet die Atomlagenabscheidung (ALD) einzigartige Vorteile gegenüber vielen anderen Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit unterschiedlichen Materialien. Die zyklische Prozessführung und das selbstlimitierende Wachstumsverhalten ermöglichen ein hohes Maß an Kontrolle mit atomarer Präzision über den Abscheidungsprozess. Darüber hinaus kann nahezu jedes beliebige Material konform beschichtet werden, da sich die ALD-Schichten perfekt der Geometrie der darunterliegenden Substratoberfläche anpassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das ALD-Verfahren genutzt, um komplexe Nanostrukturen auf unterschiedlichen Oberflächen zu erzeugen. Um Nanokavitäten einheitlicher Größe und Form zu synthetisieren wurde ein templatbasierender Ansatz verwendet. Dazu wurde hydrophobes *p*-tert-Butylcalix[4]aren auf der Oberfläche eines Substrates kovalent verankert und dadurch eine partielle Maskierung der Oberfläche erzeugt. Um die kovalente Bindung des Calixarens an der Oberfläche zu ermöglichen, wurde diese zuvor mittels ALD mit einer Monolage TiO<sub>2</sub> beschichtet. Anschließend wurde das Wandmaterial mittels ALD auf den unmaskierten Flächen abgeschieden. Dieses bildete das Gerüst der Kavitäten. Im letzten Schritt der Synthese wurde das Templat durch Reaktion mit Ozon zersetzt, wodurch isolierte Nanokavitäten erhalten wurden. Als Substrate wurden poröses SiO<sub>2</sub>, ionenspurgeätzte Polymermembranen und planare Si-Wafer verwendet, um den Prozess der Kavitätenbildung zu untersuchen. Diese boten unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften, die dazu beitrugen den Bildungsprozess auf molekularer Ebene zu untersuchen. Durch Anregung im IR- und UV-Vis-Bereich wurde die erfolgreiche Ausbildung einer kovalenten Bindung des Calixarens an die TiO<sub>2</sub>-beschichtete Substratoberfläche sowie deren Fortbestehen während der Nanostrukturierung bestätigt. Die physikalische Charakterisierung poröser pulverförmiger Proben mittels N<sub>2</sub>-Physisorption zeigte die Abnahme des Porendurchmessers und der spezifischen Oberfläche als Konsequenz der fortschreitenden Modifizierung der Porenwände an. Über die Messung des Kontaktwinkels zwischen der Oberfläche von Polymermembranen und Wassertropfen konnte gezeigt werden, dass die Benetzbarkeit deren Oberfläche durch die Modifizierung mit hydrophobem Calixaren und hydrophilen ALD-Schichten gezielt angepasst werden kann. Mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie und insbesondere der Rasterkraftmikroskopie war es möglich, den Prozess der Deponierung von Templatmolekülen auf molekularer Ebene abzubilden. Hierdurch konnte die molekulare Dispersion von Calixaren auf der Oberfläche von Si-Wafern bestätigt werden. Anzeichen für das Auftreten von Calixarenagglomeraten konnten nicht gefunden werden. Somit eignet sich dieser Ansatz hervorragend zur Synthese isolierter Nanokavitäten, wobei einzelne Calixarenmoleküle, als formgebendes Element, die Größe und Geometrie der Kavitäten definieren. Zum Nachweis chemischer Veränderungen durch die Maskierung der Oberfläche mit Calixaren und ALD-Schichten wurde eine Probenanalyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt.

In einem zweiten Ansatz wurde eine neue Strategie zum verständnisbasierten Design getragener Metalloxidkatalysatoren mittels ALD angewendet. Dazu wurden nanostrukturierte Vanadiumoxidkatalysatoren durch ALD-Beschichtungen von Multilagengraphenoxid und anschließender thermischer Nachbehandlung hergestellt. Wie mittels Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte, kann über die Abscheidung eines ALD-Zyklus eine hohe VO<sub>x</sub>-Dispersion auf der Oberfläche von Graphenoxid erzeugt werden. Um Katalysator-Träger-Wechselwirkungen zu maximieren und damit eine hohe VO<sub>x</sub>-Dispersion zu erhalten, wurde diese durch Übersichten mittels ALD in eine Metalloxidmatrix eingebettet. Die anschließende Zersetzung des Graphenoxides wurde durch i) Kalzinieren in statischer Luft und ii) Spülen mit ozonhaltiger Luft realisiert. Zur Einbettung der VO<sub>x</sub>-Spezies wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> als Trägermaterialien verwendet. Die molekulare Struktur der VO<sub>x</sub>-Katalysatoren wurde mittels optischer Spektroskopie – UV- und Vis-Raman- sowie UV-Vis-Spektroskopie – untersucht. Hierbei wiesen die Spektren auf monomere und oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies hin. Somit konnte auf die erfolgreiche Einbettung der VO<sub>x</sub>-Spezies geschlossen werden, wodurch die hohe Dispersion erhalten blieb. Die katalytische Aktivität der nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren wurde anhand der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol untersucht. Dazu wurde der aktive Katalysator mittels optischer Spektroskopie unter Reaktionsbedingungen untersucht sowie eine simultane Gasphasenanalyse durchgeführt (*operando*-Spektroskopie). Kalzinierte Katalysatoren zeigten dabei eine exzellente Stabilität, jedoch geringere Umsätze als durch Behandlung mit Ozon hergestellte Proben, bei denen unter Reaktionsbedingungen eine teilweise

---

Zersetzung oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies beobachtet werden konnte. Im Vergleich mit Daten aus der Literatur zur Aktivität getragener VO<sub>x</sub>-Katalysatoren zeigten die eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies in der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol unter vergleichbaren Bedingungen eine deutlich erhöhte Aktivität.



---

## Abstract

---

As a gas phase deposition technique atomic layer deposition (ALD) provides unique advantages towards the coating of substrates coatings with a huge variety of materials. In particular, the cyclic nature and the self-limiting behavior of the process allow for excellent control and atomic precision during the deposition process. Moreover nearly any material can be coated conformally since ALD produces pinhole free films of excellent smoothness perfectly following the underlying substrate surface geometry.

In this work ALD was used for shaping complex nanostructures on different surfaces. For synthesizing uniformly sized nanocavities a template-based bottom-up approach was used. To this end, hydrophobic *p-tert-butyl-calix[4]arene* was covalently attached to the substrate surface, creating a pattern of covered and uncovered domains. To facilitate the anchoring of the calixarene molecules the surface was ALD-coated with a monolayer of  $\text{TiO}_2$  in a first step. Subsequently, the surface was coated using ALD for the deposition of the wall material on the uncovered domains serving as a framework of the nanocavities. Finally, distinct nanocavities were obtained upon template removal by treatment with ozone. As substrates porous silica, ion-track-etched polymers, and planar Si-wafers were employed for investigating the process of cavity formation. Each of these contributed specific physical and chemical properties towards a detailed understanding of the formation process on a molecular level. By using IR and UV-Vis spectroscopy the successful covalent anchoring of the calixarene molecules to the titania surface as well as its persistence throughout the nanostructuring procedure was confirmed. Physical characterization of porous silica powders was done by  $\text{N}_2$  physisorption experiments indicating the shrinkage of the pore diameter and the loss of specific surface area as a consequence of the progressing modification of the pore walls. The wettability of modified polymer membranes could be adjusted in a controlled manner by consecutively applying hydrophobic calixarene molecules and hydrophilic ALD films as confirmed by contact angle measurements. Imaging methods such as transmission electron microscopy and in particular atomic force microscopy were employed for elucidating the templating process on the level of single molecules. It was shown that calixarene is molecularly dispersed on the surface of Si-wafers. No evidence for the agglomeration of calixarene could be found. Thus, by using calixarene as a shape directing sacrificial agent the dimension of distinct nanocavities is well defined by the size and geometry of single isolated calixarene molecules. To reveal chemical changes related to template deposition and ALD coatings sample analysis was carried out by using X-ray photoelectron spectroscopy.

A novel strategy for the rational design of supported metal oxide catalysts using ALD was outlined in a second approach. In this context nanostructured vanadia catalysts were fabricated based on the ALD coating of multilayered graphene oxide serving as a sacrificial carrier matrix and post-synthetic thermal treatment. As could be confirmed by transmission electron microscopy highly dispersed vanadia species supported on graphene oxide were obtained upon the deposition of one ALD cycle of  $\text{VO}_x$ . With the intention to maximize catalyst-support-interactions and to preserve the dispersion the  $\text{VO}_x$  species were confined into a metal oxide matrix by further ALD coatings. The subsequent decomposition of graphene oxide was processed by i) calcination in static air and ii) purging with ozoniferous air.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$  were employed as metal oxide matrices embedding confined  $\text{VO}_x$  nanoparticles. The molecular structure of the as-synthesized  $\text{VO}_x$ -catalysts was investigated by optical spectroscopy, i.e., UV and Vis Raman as well as UV-Vis spectroscopy. Spectra recorded from those catalysts indicated contributions of monomeric and oligomeric species, thus demonstrating the successful sustainment of the  $\text{VO}_x$  dispersion. The catalytic activity of the nanostructured supported vanadia catalysts was examined for the oxidative dehydrogenation of ethanol and correlated with structure in *operando* experiments employing combined optical spectroscopic and gas phase analysis. Calcined catalysts exhibited excellent stability but lower turnover rates compared to ozonized catalysts indicating the partial decomposition of oligomeric vanadia species during reaction. Compared to literature data for supported vanadia catalysts, embedded vanadia species provided strongly increased turnover rates during the oxidative dehydrogenation of ethanol under similar conditions.

---

## Publikationen

---

### **Surface structuring of mesoporous materials by controlled synthesis of nanocavities**

P. Ruff, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Hess, Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 235, 160-169.

### **Nanoscale Structuring in Confined Geometries using Atomic Layer Deposition: Conformal Coating and Nanocavity Formation**

P. Ruff, M. Carrillo-Solano, N. Ulrich, A. Hadley, P. Kluth, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, C. Hess, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2018, 232 (7-8), 1147-1171.

### **Surface Enhanced DNP Assisted Solid-State NMR of Functionalized SiO<sub>2</sub> Coated Polycarbonate Membranes**

B. Kumari, D. John, P. Hoffmann, A. Spende, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, C. Hess, P. Ruff, M. Schulze, R. Stark, G. Buntkowsky, A. Andrieu-Brunsen, T. Gutmann, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2018, 232 (7-8), 1173-1186.

### **Monitoring the Process of Nanocavity Formation on a Monomolecular Level**

P. Ruff, C. Dietz, R. W. Stark, C. Hess, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2018, 232 (7-8), 1227-1238.

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, all jenen zu danken, die zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen und die Promotion für mich zu einem unvergesslichen Ereignis gemacht haben, auf das ich immer gerne zurückblicken werde.

Mein Dank gilt insbesondere Prof. Dr. Christian Hess für die Möglichkeit, dieses spannende und abwechslungsreiche Projekt in seiner Forschungsgruppe bearbeiten zu können. Aber auch für die Zeit, die er immer wieder auch spontan für meine Anliegen fand sowie die zahlreichen neuen Impulse und Denkanstöße, mit denen er mir in vielen Diskussionsrunden weiterhalf und wovon ich viel gelernt habe.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Prof. Dr. Rolf Schäfer für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr.-Ing. Bastian Etzold und Prof. Dr. Christina Trautmann für ihren Einsatz als Fachprüfer.

Ein großes Dankeschön an den gesamten AK Hess, für die tolle Zeit, die ich mit euch allen verbracht habe. Vielen Dank für euren fachlichen Input, der sich aus unseren Gesprächen ergeben hat und von dem ich und mein Projekt profitiert haben. Karl Kopp, der für seine Kollegen alles stehen und liegen lässt und hilft, wo er kann, danke ich für seinen Rat in allen chemischen und technischen Belangen, seine tatkräftige Unterstützung bei diversen Problemen und die Aufnahme zahlloser XP-Spektren. Dr. Nicolas Sobel danke ich für die Betreuung während meiner Einarbeitungsphase in das Forschungsprojekt und Dr. Philipp Waleska und Simone Rogg für ihre Unterstützung bei UV-Raman-Experimenten. Für sein großes Engagement als Hiwi in diesem Projekt danke ich Leon Schumacher, der mir vor allem durch die Synthese unzähliger Proben den Rücken für andere Dinge freigehalten hat. Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei Claudia Jochem für ihre allzeit freundliche Art und ihre Hilfsbereitschaft bedanken, die mir unter anderem durch die Organisation von Formalitäten viel Arbeit erspart hat. Neben der Arbeit haben unsere Gruppenaktivitäten (Tischfußball, ChemCup, „mit-dem-Kanu-kentern“ etc.) und unser Ausflug ins Kleinwalsertal nach Hirschegg mit einer Klettertour und intensiven Tischtennissessions dazu beigetragen, jede Form von Frustration oder Langeweile im Keim zu ersticken. Genauso taten kulinarische Höhepunkte, wie unser gemeinsames Grillen, Hamburgeressen, Kuchenverköstigungen und die alljährliche weihnachtliche Feuerzangenbowle ihr Übriges dazu.

Zusätzlich danke ich Martin Brodrecht für die Durchführung diverser BET-Analysen, Dr. Christian Dietz für seine Unterstützung am AFM und Dr. Stefan Lauterbach für Untersuchung am TEM.

Zu besonderem Dank fühle ich mich meiner Familie verpflichtet, die durch ihre Unterstützung nicht minder zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Hierbei vor allem meiner Mama und meinem Papa, die mir nicht nur das Studium ermöglicht haben, sondern ohne deren aufbauende Worte ich das Studienfach nach einem frustrierenden ersten Semester wahrscheinlich gewechselt hätte. Genauso danke ich meinem Bruder Robin und meiner Freundin Susanne für den notwendigen Ausgleich zur Arbeit beim Sport und in der Freizeit.



---

## Inhaltsverzeichnis

---

1. ....Einleitung	1
2. ....Grundlagen	2
2.1.     Atomlagenabscheidung	2
2.2. <i>Operando</i> -Spektroskopie und oxidative Dehydrogenierung	6
3. ....Materialien und Methoden	10
4. ....Nanostrukturierung mittels Atomlagenabscheidung	19
4.1.     Literaturüberblick	19
4.2.     Templatgesteuerte Synthese wohldefinierter Nanokavitäten	21
4.2.1.   Mesoporöses Siliziumdioxid vom Typ SBA-15	23
4.2.2.   Planare Si(100)-Wafer	29
4.2.3.   Ionenspurgeätzte Nanokanäle in PET-Membranen	36
4.2.4.   Fazit	42
4.3.     Eingebettete Vanadiumoxidkatalysatoren	43
4.3.1.   Synthese	45
4.3.2.   Charakterisierung	48
4.3.3.   Fazit	62
4.4.     Zusammenfassung	63
5. ....Oxidative Dehydrogenierung von Ethanol	64
5.1.     Literaturüberblick	64
5.2. <i>Operando</i> -Spektroskopie	66
5.2.1.   Eingebettetes Vanadiumoxid	66
5.2.2.   Anaerobe Titration mit Ethanol	80
5.2.3.   Getragenes Vanadiumoxid	84
5.3.     Zusammenfassung und Fazit	90
6. ....Abschließende Diskussion und Ausblick	91
Anhang	1
Literaturverzeichnis	7
Lebenslauf	13



---

## 1. Einleitung

---

In vielen Bereichen aus Alltag und Technik ist der Begriff der Nanostrukturierung nicht mehr wegzudenken. Nanostrukturen sind heutzutage vor allem in der Miniaturisierung der Halbleitertechnik zur Herstellung immer kleinerer und leistungsfähigerer Mikrochips und Prozessoren unverzichtbar geworden. Daneben wird der Nanostrukturierung eine zunehmend hohe Relevanz im Bereich der heterogenen Katalyse zugeschrieben. Zur Optimierung von Prozessen, z.B. in der chemischen Industrie, sind Katalysatoren erforderlich, die hohe Umsätze und Selektivitäten erzielen und gleichzeitig eine hohe Resistenz gegenüber Desaktivierungserscheinungen (Vergiftung, Sinterung, Ablagerungen etc.) aufweisen. So können im Zuge des Nachhaltigkeitsgedankens Ressourcen und Energie eingespart, Abfallprodukte vermieden und der Schadstoffausstoß reduziert werden. Um derartige Katalysatoren nach Bedarf maßzuschneidern sind, jedoch Technologien notwendig, die bei der Fertigung nanostrukturierter Funktionsmaterialien ein sehr hohes Maß an Präzision ermöglichen. Hierfür bietet die Atomlagenabscheidung (ALD) vielfältige Einsatzmöglichkeiten. Ursprünglich zur Abscheidung von atomaren Mono- und Multilagen entwickelt, erlaubt das ALD-Prinzip ein einzigartiges Maß an Kontrolle mit atomarer Präzision, dass von keinem anderen Beschichtungsverfahren erreicht werden kann. So können z.B. mechanische Eigenschaften eines Substrates sowie dessen spezifische Oberfläche erhalten bleiben und dessen Oberfläche durch die Abscheidung dünner Schichten zusätzlich mit elektrischen, optischen oder katalytischen Eigenschaften modifiziert werden. Hierzu steht eine ganze Bandbreite an Materialien (Metalle, Oxide, Nitride, Sulfide, Carbide etc.) zur Verfügung. Neben der bloßen Abscheidung dünner Schichten eignet sich das ALD-Verfahren ebenso zur Nanostrukturierung von Oberflächen.

Um das Potential der ALD für die Erzeugung komplexer, lateraler Oberflächenstrukturierungen in einer Dimension von 1-2 nm aufzuzeigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit mit den Synthesen von Nanokavitäten und  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren zwei unterschiedliche Ansätze zur Nanostrukturierung verfolgt. Hierfür wurde auf organische Template zurückgegriffen, die nach abgeschlossener Synthese thermisch zersetzt wurden. Die Template hatten dazu in beiden Ansätzen jeweils unterschiedliche Funktionen. Bei der Synthese von Nanokavitäten diente *p*-tert-Butylcalix[4]aren als Platzhaltermolekül zur partiellen Oberflächenpassivierung, welches flächenselektive ALD ermöglichte. Um nanostrukturierte  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren herzustellen, wurde Graphenoxid verwendet, welches als temporäres Substrat von dispersem  $\text{VO}_x$  fungierte. Beide Ansätze hatten zum Ziel, definierte Nanostrukturen zu erzeugen, welche als einheitliche chemische Umgebungen für katalytisch aktive Spezies dienen könnten. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten zukünftig genutzt werden, um gezielt zur Verbesserung von Katalysatoren in der heterogenen Katalyse beizutragen.

---

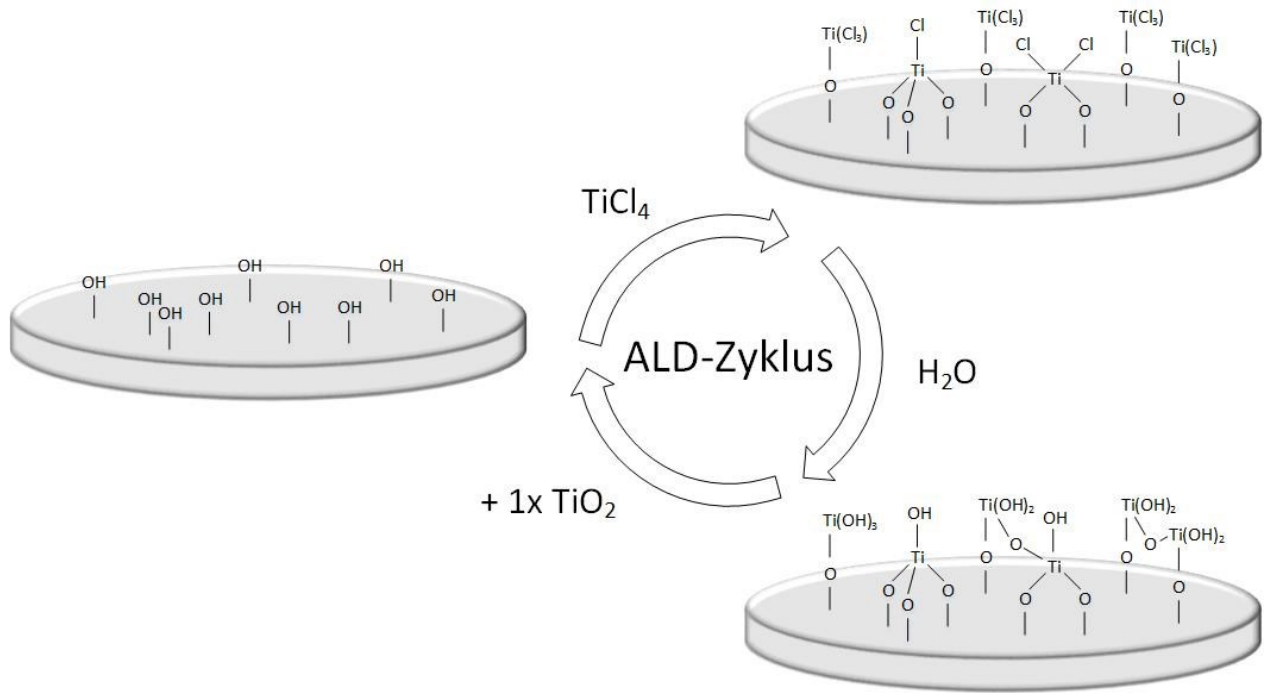
## 2. Grundlagen

---

### 2.1. Atomlagenabscheidung

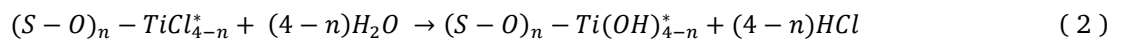
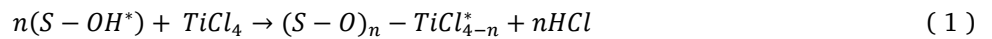
Die Atomlagenabscheidung (auch atomare Gasphasenabscheidung, engl. Atomic Layer Deposition, ALD) ist ein Verfahren zur kontrollierten Abscheidung hochreiner dünner Schichten auf nahezu allen Oberflächen. Das Prinzip der zyklischen Anwendung meist zweier Präkursoren zur Beschichtung von Oberflächen, hat seine Ursprünge in den 1980er Jahren – damals als Atomlagenepitaxie (engl. Atomic Layer Epitaxy, ALE) zur Abscheidung einkristalliner (epitaktischer) Schichten.[1-11] Basierend darauf wurde das Verfahren weiterentwickelt und als ALD verallgemeinert, um Beschichtungen mit den unterschiedlichsten Materialien zu ermöglichen. Durch die Wahl geeigneter Vorstufenreagenzien, sogenannter Präkursoren, ist es möglich, unter anderem amorphe und kristalline Metalloxide, Sulfide, Nitride, Phosphide, Arsenide und Metalle (auch Legierungen) abzuscheiden.[12-18] Der Vorteil von ALD gegenüber anderen Beschichtungsmethoden liegt in der zeitlich separierten, zyklischen Anwendung der Präkursoren. Da die Präkursoren ausschließlich untereinander reagieren können, nicht aber mit sich selbst, ergibt sich ein sehr hohes Maß an Kontrolle über den Prozess, was das Alleinstellungsmerkmal des ALD-Verfahrens darstellt. Somit verlaufen alle Oberflächenreaktionen selbstlimitierend. Die Reaktion kommt zwangsläufig zum Erliegen, sobald die Substratoberfläche vollständig mit chemisorbierten Präkursormolekülen gesättigt ist. Weitere Präkursormoleküle können zwar unter Ausbildung von Multilagen adsorbieren, desorbieren aber während des anschließenden Spülvorgangs mit Inertgas (z.B.  $N_2$ , Ar) und werden aus dem Reaktionssystem entfernt. Somit wird im Idealfall eine kovalent gebundene Monolage der Präkursormoleküle auf der Substratoberfläche abgeschieden. Die Oberfläche kann anschließend durch die Zugabe eines zweiten Präkursors refunktionalisiert werden, was analog zur Zugabe des ersten Präkursors verläuft. Bedingt durch die Wahl des zu beschichtenden Substrates können verschiedene chemische Oberflächenbeschaffenheiten vorliegen, die die Grundlage für eine Beschichtung darstellen. Im Falle von z.B. Metalloxidsubstraten liegt häufig eine Oberflächenterminierung mit Hydroxygruppen (-OH) vor, welche Angriffspunkte für die Präkursoren darstellen. Die Oberflächendichte der OH-Gruppen sowie die Gesamtoberfläche des Substrates bestimmen direkt, wieviel Präkursor notwendig ist, um eine theoretische Monolage zu gewährleisten. Meist werden die Präkursoren daher als Überschusskomponenten zugegeben. Abbildung 1 verdeutlicht den ALD-Prozess am Beispiel der Oberflächenreaktion der zwei Präkursoren  $TiCl_4$  und  $H_2O$  zur Abscheidung einer amorphen  $TiO_2$ -Schicht. Zunächst liegt die reine Oberfläche des Substrates, hier mit Hydroxyterminierung, vor (Bild links). Anschließend wird ein Puls  $TiCl_4$  definierter Größe zugegeben. Es kommt zur Reaktion zwischen gasförmigem  $TiCl_4$  und Oberflächen-OH-Gruppen (Bild oben), wobei HCl als Kondensat (Nebenprodukt) an der Grenzfläche gebildet wird. Dadurch wird der Präkursor unter der Ausbildung verbrückender Ti-O-Substratbindungen kovalent an der Oberfläche gebunden. Sobald alle für den Präkursor zugänglichen OH-Gruppen reagiert haben, kommt die Reaktion zum Erliegen. HCl und überschüssiges  $TiCl_4$  können an der Oberfläche physisorbieren, bzw. befinden sich über der Oberfläche in der Gasphase, werden aber vor der Zugabe von  $H_2O$  durch Spülen mit Inertgas aus dem System entfernt. Da nun keine kovalente Bindung weiterer  $TiCl_4$ -Moleküle möglich ist, muss die Oberfläche refunktionalisiert werden. Dazu wird ein Puls  $H_2O$  als zweiter Präkursor in den ALD-Reaktor eindosiert. Unter Bildung von HCl als Nebenprodukt wird die Cl-Terminierung der Oberfläche in eine OH-Terminierung umgewandelt (Bild unten). Dabei werden nicht nur Ti-OH-Spezies gebildet, sondern auch verbrückende Ti-O-Ti-Bindungen. Es entsteht ein  $TiO_2$ -Netzwerk, die Grundlage für eine amorphe  $TiO_2$ -Phase. Auch dieser Schritt verläuft selbstlimitierend. Sobald alle Cl-Gruppen konsumiert wurden, ist die Reaktion beendet. Überschüssiges  $H_2O$  und gebildetes HCl werden ebenfalls durch Spülen mit Inertgas entfernt. Durch die Regeneration der OH-Terminierung der Substratoberfläche ist der erste ALD-Zyklus abgeschlossen (erneut Bild links), wodurch exakt eine Monolage  $TiO_2$  auf der Oberfläche abgeschieden wurde. Aufgrund der erneuten OH-Terminierung kann weiteres Schichtwachstum mittels ALD stattfinden. In jedem weiteren Zyklus wird anschließend ebenfalls exakt eine Monolage  $TiO_2$  abgeschieden. Dieses Verhalten erlaubt es somit, die Schichtdicke perfekt zu kontrollieren. Die gewünschte Schichtdicke kann gezielt durch die Anzahl an Zyklen eingestellt werden. Da typische ALD-Wachstumsraten für Metalloxide im Ångström-pro-Zyklus-Bereich liegen und optimierte Prozesse Wachstumsgeschwindigkeiten um  $0,1 \mu m/h$  erlauben, sind Schichtdicken im Bereich von mehreren zehn bis hundert Nanometer, ggf. auch darüber hinaus, praktikabel.[18, 19]





**Abbildung 1.** Schematische Darstellung des ALD-Prozesses am Beispiel der alternierenden Anwendung von  $\text{TiCl}_4$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Pulsen zur Abscheidung von amorphen  $\text{TiO}_2$ -Schichten.

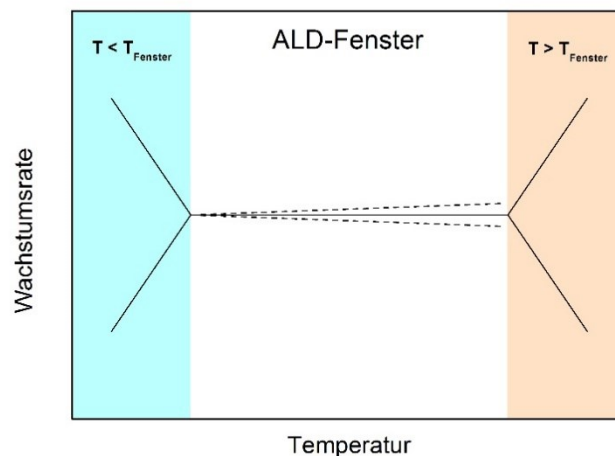
Die Reaktionsgleichungen für die beiden Teilreaktionen  $\text{TiCl}_4$  + Substratoberfläche und  $\text{H}_2\text{O}$  + Substratoberfläche sind in den Gleichungen 1 und 2 dargestellt. Oberflächenspezies sind durch \* markiert.



Die Bilanzgleichung ist in Gleichung 3 dargestellt.



Die ALD-Wachstumsrate ( $\text{\AA}/\text{Zyklus}$ ) hängt dabei von verschiedenen Parametern ab. Unter anderem haben die Temperatur, der Druck, die verwendeten Parameter und der ALD-Typ – z.B. Plasma- oder thermische-ALD (s.u.) – einen entscheidenden Einfluss auf die Wachstumsrate.[14] Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate wird dabei qualitativ durch das sogenannte ALD-Fenster beschrieben. Dieses ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Dabei ist die Wachstumsrate innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches konstant (durchgezogene Linie) oder nimmt mit steigender Temperatur innerhalb des Fensters leicht zu oder ab (gestrichelte Linien). Unterhalb der Temperaturen stabilen Wachstums können zwei Phänomene zu unkontrollierter Zu- bzw. Abnahme der Wachstumsrate führen. Einerseits kann es bei zu niedrigen Temperaturen zur Kondensation der Präkursormoleküle an der Oberfläche kommen (erhöhtes Wachstum), andererseits zur unvollständig ablaufenden Reaktion aufgrund fehlender thermischer Energie (verringertes Wachstum). Oberhalb des ALD-Fensters kann weiterhin Desorption der Präkursormoleküle die Wachstumsrate verringern, bzw. die Zersetzung des Präkursors zu einer erhöhten Wachstumsrate führen. In allen Fällen verläuft das Schichtwachstum außerhalb des ALD-Fensters unkontrolliert. Daher ist es bei der Auslegung eines ALD-Prozesses essenziell, auf geeignete Präkursoren zurückzugreifen, die bei den verwendeten Prozessparametern stabiles und kontrolliertes Schichtwachstum gewährleisten.



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der ALD-Wachstumsrate. Stabiles und kontrolliertes Schichtwachstum findet innerhalb des ALD-Fensters statt. Außerhalb des ALD-Fensters verläuft die Abscheidung unkontrolliert.

In manchen Fällen, z.B. bei temperatursensiblen Substraten, ist es allerdings notwendig, Beschichtungen bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen, die außerhalb des ALD-Fensters liegen. In diesen Fällen kann auf die Verwendung eines Katalysators zurückgegriffen werden. Ein Beispiel hierfür ist die Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ -Schichten. Die thermische Beschichtung mittels  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird in der Regel bei Temperaturen ab  $330\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.[20, 21] Durch Verwenden von Pyridin als Katalysator wird stabiles Schichtwachstum bereits ab  $30\text{ }^\circ\text{C}$  / Raumtemperatur beobachtet.[20, 22] Neben Oberflächen, die z.B. durch OH-Terminierung mit ausreichend hoher Oberflächendichte ideale Wachstumsbedingungen bieten, gibt es eine Vielzahl an Substraten, deren Oberfläche aufgrund fehlender funktioneller Gruppen, also durch Mangel an Nukleationszentren, zunächst kein homogenes ALD-Schichtwachstum ermöglichen, bzw. dieses inhibieren. Beispiele hierfür sind Metalloberflächen, Kohlenstoffnanoröhren oder Polymere, aber auch passivierte Oberflächen – z.B. durch Wasserstoff- oder Elektronenstrahlbehandlung oder Auftragen von Schutzgruppen.[14, 18, 23-27] In solchen Fällen verläuft das Schichtwachstum nicht ab dem ersten Zyklus vollständig und gleichmäßig. Es wird dabei beobachtet, dass die Wachstumsrate während der ersten Zyklen stark verringert ist und sich erst nach einer Nukleationsphase stabilisiert. Da zu Beginn der Beschichtung evtl. nur vereinzelte funktionelle Gruppen (z.B. Defekte auf passivierten Oberflächen) vorhanden sind und somit kein gleichmäßiges Wachstum möglich ist, bilden sich an diesen Nukleationszentren in den ersten Zyklen kleine (Nano-)Partikel oder „Inseln“, die während der anschließenden Zyklen wachsen, bis sie überlappen und die Oberfläche vollständig bedecken. Ab diesem Zeitpunkt ist die Nukleationsphase beendet und das Wachstum stabilisiert sich.[27] Wie lange die Nukleationsphase andauert, kann dabei von dem zu beschichtenden Substrat, den Präkursoren und den ALD-Parametern abhängen. Um eine Nukleationsphase zu vermeiden und homogenes Schichtwachstum ab dem ersten ALD-Zyklus zu ermöglichen, haben z.B. Cavanagh *et al.* und Farmer *et al.* erfolgreich eine nicht-kovalente Funktionalisierung der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren mittels einer  $\text{NO}_2$ -Trimethylaluminium-Adhäsionsschicht demonstriert.[28, 29]

Gegenüber anderen Beschichtungsverfahren, z.B. der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD), die eng verwandt ist mit der ALD, Sputtern, nasschemischen oder elektrochemischen Prozessen, bietet ALD den einzigartigen Vorteile der Kontrolle über die Materialabscheidung auf atomarer Ebene. Kein anderes Verfahren ermöglicht dieses hohe Maß an Präzision während einer Beschichtung. Bedingt durch das selbstlimitierende Abscheiden von Molekülen aus der Gasphase schmiegen sich ALD-Filme im Idealfall perfekt an jede Oberflächengeometrie an, Oberflächenstrukturen werden konserviert und liegen nach einer Beschichtung unverändert vor.[14] Aufgrund dieser Qualitäten ermöglicht die ALD ebenfalls die konforme Beschichtung von Materialien mit extrem hohem Aspektverhältnis (Verhältnis von Porenlänge zu Porendurchmesser) von  $>10.000$  über die gesamte Porenlänge.[14, 22, 26, 30, 31] Bei der Beschichtung poröser Substrate mit anderen Techniken (s.o.) ist, bedingt durch Aspektverhältnis und eingeschränkte Kontrolle über das Schichtwachstum, meist keine

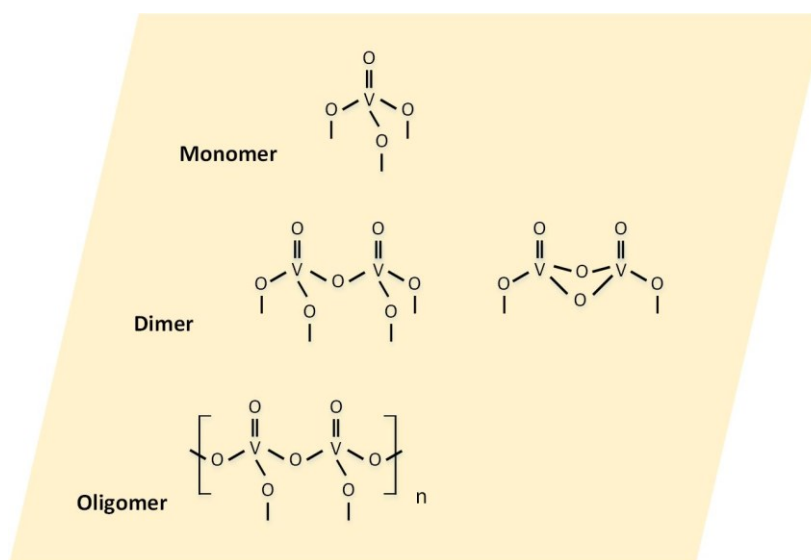
---

Abscheidung konformer Schichten über die gesamte Porenlänge möglich. In diesen Fällen entsteht ein Schichtdickengradient entlang der Pore. Weiterhin kann übermäßig starke Materialabscheidung im Bereich um die Porenöffnung zu deren frühzeitigem Verschluss führen, wodurch Oberfläche verloren geht.[26] Daher stehen auch poröse Substrate mit extrem großem Aspektverhältnis für konforme Beschichtungen mittels ALD zur Verfügung, die aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche, z.B. als Träger katalytisch aktiver Materialien, von Interesse sind.[25, 30] Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Einwirkzeit der Präkursoren ausreichend lang gewählt werden muss, um eine vollständige Diffusion in die Poren zu gewährleisten, was die Voraussetzung für eine konforme Beschichtung entlang der gesamten Porenlänge ist. Grundsätzlich bietet die ALD aufgrund atomarer Präzision und der damit einhergehenden perfekten Kontrolle über die Abscheidung dünner Schichten unterschiedlichster Materialien auf nahezu allen Oberflächen, eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Wachsendes Interesse besteht u.a. auf dem Gebiet der Elektro- und Halbleitertechnologie aufgrund der Notwendigkeit immer kleinere Bauteile, z.B. für Prozessoren oder Mikrochips, zu produzieren. Andere Anwendungen finden sich in den Bereichen erneuerbare Energien (z.B. Solarzellen), Sensorik und heterogene Katalyse.[14, 25, 26, 31-36] Im Bereich der heterogenen Katalyse nimmt die Abscheidung von Metallen (Gold, Platin, Palladium etc.) und Metalloxiden (Vanadiumoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid etc.) eine zentrale Rolle ein.[16, 18, 24, 34, 37-48] Beispielsweise haben Keränen *et al.* erfolgreich die Synthese getragener Vanadiumoxidkatalysatoren mittels Atomlagenabscheidung demonstriert und deren Aktivität mit anderen Katalysatoren verglichen, die durch das weitverbreitete Imprägnierungsverfahren hergestellt wurden. Dabei zeigte sich, dass die mittels ALD hergestellten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren, bei gleicher Beladungsdichte, gegenüber den durch Imprägnieren hergestellten Katalysatoren eine deutlich erhöhte Aktivität in der Dehydrogenierung von Propan aufwiesen. Die Autoren begründen dieses Verhalten durch die höhere Dispersion und die damit einhergehende leichtere Reduzierbarkeit der VO<sub>x</sub>-Spezies, welche durch die Abscheidung aus der Gasphase erreicht werden kann.[40, 42-44]

Durch die Anpassung des ALD-Prozesses von der typisch zyklischen ABAB-Struktur zu ABCABC-, ABCDABCD- und anderen Variationen, unter der Verwendung von drei oder mehr Präkursoren, ist es möglich, ebenfalls Mischsysteme von verschiedenen Metallen und Oxiden zu erzeugen.[18, 34] Ferner ist es möglich, z.B. durch gezielte Manipulation des ALD-Prozesses, Nanostrukturierungen von Oberflächen durchzuführen (siehe Kapitel 4). Sowohl die Nanostrukturierung zur Erzeugung definierter Oberflächengeometrien als auch die Synthese komplexstrukturierter getragener Vanadiumoxidkatalysatoren mittels Atomlagenabscheidung sind Gegenstand dieser Arbeit und werden in Kapitel 4 im Detail diskutiert.

## 2.2. Operando-Spektroskopie und oxidative Dehydrogenierung

In der chemischen Industrie spielt die Prozessoptimierung eine wichtige Rolle. Durch die Steigerung von Umsatz und Selektivität chemischer Reaktionen kann deren Effizienz deutlich erhöht werden und somit neben Zeit- und Kosteneinsparung die benötigte Energie- und Abfallmenge reduziert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, werden heute etwa 90 % aller in der chemischen Industrie ablaufenden Prozesse katalysiert. Bekannte Beispiele hierfür sind das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese, das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure und die Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren.[47, 49-51] Um Katalysatoren gezielt für eine beliebige Reaktion maßzuschneidern, ist ein fundiertes Verständnis der während der Reaktion auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse unumgänglich. Zur Ableitung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen von Katalysatoren ist es unabdingbar, deren molekulare Struktur unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Getragene Vanadiumoxidkatalysatoren stellen in diesem Zusammenhang eine in der Literatur vielfach diskutierte Klasse von Modellkatalysatoren dar, die auch in der Industrie relevant sind, so z.B. für die oxidativen Dehydrogenierung von Propan zu Propen.[52, 53] Untersuchungen an getragenen  $\text{VO}_x$  haben ergeben, dass die molekulare Struktur der  $\text{VO}_x$ -Spezies von mehreren Faktoren bestimmt wird. Vor allem die Beladungsdichte aber auch die Wahl des jeweiligen Trägermaterials beeinflusst die Struktur der  $\text{VO}_x$ -Spezies sowie dessen Oligomerisierungsgrad.[54-59] Eine grobe Unterteilung des dispersen  $\text{VO}_x$  auf der Oberfläche getragener  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren erfolgt dabei üblicherweise in monomere, dimere und oligomere Spezies. Für die molekulare Struktur der einzelnen Spezies existieren bislang keine allgemein anerkannten Vorschläge. Auf Basis spektroskopischer Methoden wurden in der Literatur verschiedene Strukturen disperser  $\text{VO}_x$ -Spezies abgeleitet. In Abbildung 3 ist eine Auswahl an Strukturvorschlägen für disperse monomere, dimerere und oligomere  $\text{VO}_x$ -Spezies dargestellt.[55] Nitsche *et al.* konnten mithilfe von UV-Raman- und UV-Vis-Spektroskopie auf hochdispersen Proben mit Beladungsdichten  $<0,005 \text{ V/nm}^2$  neben isolierten, tetraedrisch koordinierten  $\text{VO}_4$ -Monomeren auch oligomere  $\text{VO}_x$ -Spezies nachweisen. Mit steigender Beladungsdichte wurde eine Zunahme des mittleren Oligomerisierungsgrades beobachtet.[55] Die Abscheidung von  $\text{VO}_x$  über eine Monolage hinaus führt zur Ausbildung 3-dimensionaler Strukturen und begünstigt das Wachstum von  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristalliten.[60]

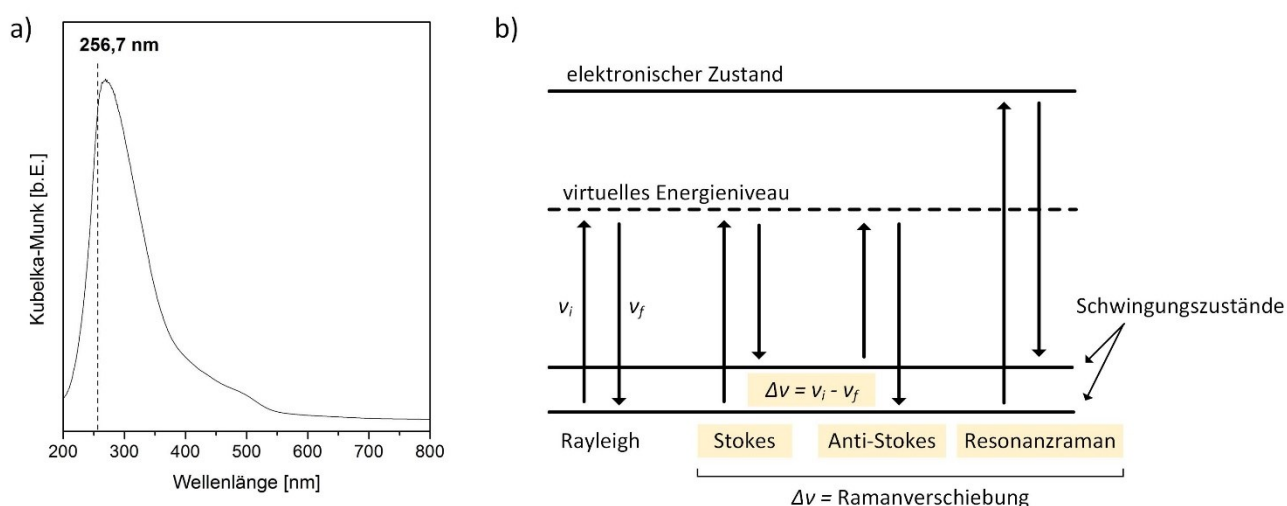


**Abbildung 3.** Darstellung von Strukturvorschlägen für monomere, dimere und oligomere  $\text{VO}_x$ -Spezies nach Nitsche *et al.*[55]

Mithilfe geeigneter spektroskopischer Methoden ist es möglich, strukturelle Veränderung des Katalysators auf molekularer Ebene während der Reaktion zu verfolgen und aktive Spezies zu identifizieren. Begrifflich zu unterscheiden sind hierbei *in-situ*- und *operando*-Methoden. Der Begriff *in-situ* stammt aus dem Lateinischen und bedeutet so viel wie „am Ort“. So dient die *in-situ*-Spektroskopie der Charakterisierung eines Katalysators unter Reaktionsbedingungen bzw. reaktionsnahen Bedingungen, jedoch ist die Analyse der Gasphase zur Bestimmung der Aktivität des Katalysators nicht in das Experiment integriert. *Operando* (lateinisch für „arbeitend“) bedeutet

hingegen, dass die Gasphasenanalytik Bestandteil des Experimentes ist. Somit ermöglicht die *operando*-Spektroskopie das simultane Sammeln von Informationen über i) strukturelle Änderungen der katalytisch aktiven Spezies, ii) adsorbierter Spezies an der Katalysatoroberfläche, iii) Änderungen der Gasphasenzusammensetzung und iv) die Katalysatoraktivität.[61]

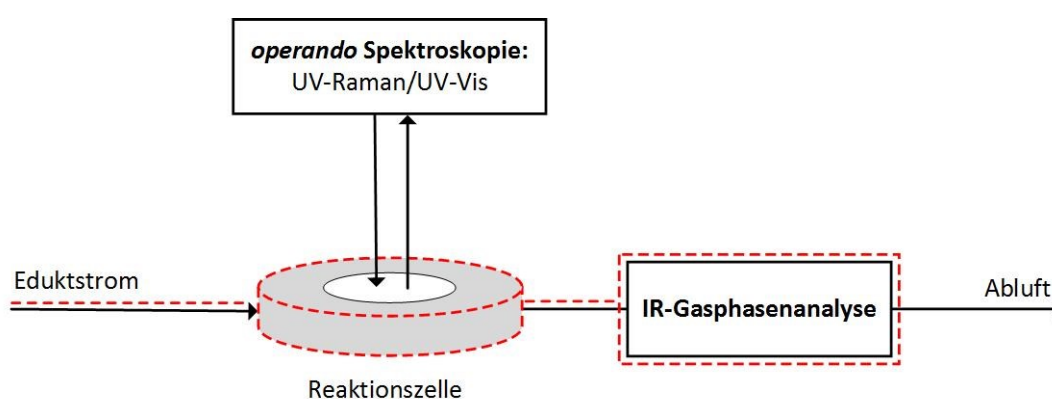
Zur Strukturaufklärung metalloxidischer Spezies ist die Raman-Spektroskopie anderen spektroskopischen Methoden in vielerlei Hinsicht überlegen. Gegenüber der Infrarotspektroskopie ermöglicht die Raman-Spektroskopie Untersuchungen auch im Bereich niedrigerer Wellenzahlen  $< 1100\text{ cm}^{-1}$ , in dem die meisten Schwingungen von Metalloxiden angesiedelt sind. Durch Anregung im UV-Bereich ist es zudem möglich Fluoreszenz, die typischerweise im Bereich zwischen 300 und 700 nm auftritt, zu vermeiden.[62] Ebenso nimmt die Raman-Spektroskopie einen besonderen Stellenwert bei der Charakterisierung von Metalloxiden ein, da Verstärkungseffekte wie z.B. der Resonanz-Ramaneffekt die selektive Anregung einzelner Schwingungen erlaubt. Hierbei wird eine Anregungswellenlänge gewählt, die nahe dem Absorptionsmaximum elektronischer Übergänge des zu untersuchenden Materials liegt. Die gezielte Ausnutzung solcher Verstärkungseffekte erlaubt eine deutliche Steigerung der Sensitivität und ermöglicht somit die spektroskopische Analyse hochdisperser Systeme.[62]



**Abbildung 4.** a) UV-Vis-Spektrum der Probe „1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz.“. b) Schematische Darstellung des Ramaneffektes sowie des Resonanz-Ramaneffektes.

Licht kann auf unterschiedliche Weise mit Materie wechselwirken – z.B. durch Absorption oder Streuung. Durch Absorption eines Photons können so u.a. Schwingungszustände oder elektronische Zustände angeregt werden. Bei Streuprozessen kommt es zu einem elastischen oder inelastischen Stoß eines Photons mit der Elektronenhülle eines Moleküls. Während im Falle eines elastischen Stoßes keine Energie zwischen Photon und Molekül ausgetauscht wird (Rayleigh-Streuung), kommt es bei inelastischen Streuprozessen zu einem Energieaustausch (siehe Schema zum Ramaneffekt in Abbildung 4 b)). Dabei erfolgt ein Übergang zwischen zwei Schwingungszuständen, wodurch die Energie des gestreuten Photons gegenüber der des einfallenden Photons verringert (Stokes-Streuung), bzw. erhöht (anti-Stokes-Streuung) sein kann. Die inelastische Stokes- bzw. anti-Stokes-Streuung ist dabei die Grundlage der Raman-Spektroskopie. Aufgrund des kleinen Raman-Streuquerschnittes ist die Wahrscheinlichkeit für einen inelastischen Streuprozess etwa um den Faktor  $10^6$ - $10^8$  geringer als für einen elastischen Streuprozess.[63] Der Streuquerschnitt kann jedoch für eine Anregungswellenlänge nahe eines elektronischen Überganges deutlich erhöht werden (Resonanz-Ramaneffekt, s.o.). Das UV-Vis-Spektrum einer für diese Arbeit untersuchten VO<sub>x</sub>-Probe („1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz.“) in Abbildung 4 (links) zeigt deutlich, dass die Anregungswellenlänge des UV-Lasers bei 256,7 nm nahe dem Absorptionsmaximum der Probe liegt. Da im UV-Bereich disperse VO<sub>x</sub>-Mono- und Oligomere absorbieren, ist zu erwarten, dass deren Schwingungen durch UV-Raman-Spektroskopie selektiv resonanzverstärkt werden können.[54, 55, 64] Die unterschiedlichen Raman-Spektren dieser und anderer Proben bei Anregung im Vis- (532 nm) und UV-Bereich (256,7 nm) werden in Kapitel 4.3.2 im Detail diskutiert. Neben der spektroskopischen Charakterisierung der Probe ist die Analyse der

Gasphasenzusammensetzung wesentlicher Bestandteil eines *operando*-Experimentes. Hierfür finden vor allem Methoden wie Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS) und Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) Verwendung. Dabei bietet jede Methode spezielle Vor- und Nachteile gegenüber den anderen. Während die Gaschromatographie im Vergleich zur Infrarotspektroskopie eine wesentliche höhere Sensitivität bietet, ist die zeitliche Auflösung der Infrarotspektroskopie deutlich höher. Hier können Spektren in Intervallen von einigen Sekunden oder Minuten aufgenommen werden. Gleichzeitig kann die qualitative Analyse der Gasphase leicht über die charakteristischen Banden der Moleküle im IR-Spektrum bestimmt werden, wohingegen die Retentionszeiten von Chromatograph zu Chromatograph variieren können. Der vereinfachte Aufbau eines Experimentes zur Durchführung von *operando*-UV-Raman- bzw. -UV-Vis-Spektroskopie inklusiver IR-Gasphasenanalyse ist in Abbildung 5 dargestellt. Der Eduktstrom durchläuft dabei zunächst die Reaktionszelle und anschließend ein Infrarotspektrometer zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung. Die Rohrleitungen zum Transport des Edukt- bzw. Produktstromes sowie die Reaktionszelle und die Gaszelle des Infrarotspektrometers können nach Bedarf temperiert werden. Durch ein Fenster in der Reaktionszelle können je nach Experiment entweder UV-Raman- oder UV-Vis-Spektren aufgenommen werden.



**Abbildung 5.** Vereinfachte schematische Darstellung des Versuchsaufbaues für die *operando*-Spektroskopie. Der Messaufbau kann wahlweise für *operando*-UV-Raman- bzw. -UV-Vis-Spektroskopie verwendet werden. Die qualitative und quantitative Gasphasenanalyse wird mittels IR-Spektroskopie realisiert. Gestrichelte rote Linien zeigen beheizbare Elemente des Versuchsaufbaues an.

Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus kann der Dissertation von Dr. Philipp Waleska entnommen werden. In seiner Arbeit wurde erstmals über die Durchführung von *operando*-UV-Raman-Experimenten berichtet.[65]

Dieser Versuchsaufbau wird im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendet, um Umsatz und Selektivität verschiedener komplex strukturierter VO<sub>x</sub>-Katalysatoren in der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd zu bestimmen. Zusätzlich sollen Einsichten über strukturelle Veränderungen der VO<sub>x</sub>-Spezies vor, während und nach der Reaktion gewonnen werden. Auf Basis dieser Ergebnisse und dem Vergleich mit Daten aus der Literatur soll das Potential der hier vorgestellten Klasse an VO<sub>x</sub>-Katalysatoren ermittelt werden. Zum besseren Vergleich mit anderen getragenen VO<sub>x</sub>-Katalysatoren aus der Literatur, sollen die Wechselzahlen  $\nu_{TOF}$  (engl. Turnover Frequency, TOF) bestimmt werden. Diese können mithilfe der Gleichung 4 aus der umgesetzten Anzahl an Ethanolmolekülen  $N_{EtOH}$  pro Sekunde geteilt durch die Anzahl der Vanadiumatome im Katalysator  $N_V$  berechnet werden.

$$\vartheta_{TOF} = \frac{N_{EtOH}}{N_V} = \frac{\dot{n}_{EtOH} * N_A * U}{\frac{m_{Kat.} * w_V * N_A}{M_V}} = \frac{\dot{n}_{EtOH} * U * M_V}{m_{Kat.} * w_V} \quad (4)$$

---

Der Umsatz der Reaktion (U) sowie die Selektivität zu Acetaldehyd ( $S_{ACA}$ ) können nach den Gleichungen 5 und 6 aus den Stoffmengenströmen von Ethanol vor ( $\dot{n}_{EtOH,ein}$ ) und nach dem Reaktor ( $\dot{n}_{EtOH,aus}$ ) sowie dem Stoffmengenstrom an gebildetem Acetaldehyd ( $\dot{n}_{ACA}$ ) berechnet werden.

$$U = \frac{\dot{n}_{EtOH,ein} - \dot{n}_{EtOH,aus}}{\dot{n}_{EtOH,ein}} \quad (5)$$

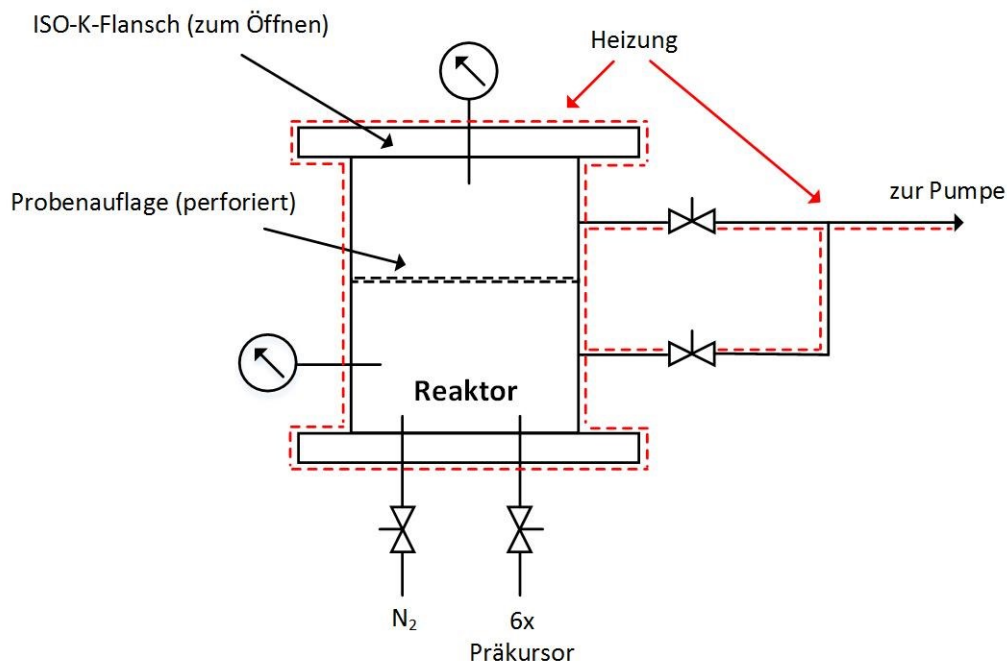
$$S_{ACA} = \frac{\dot{n}_{ACA}}{\dot{n}_{EtOH,ein} - \dot{n}_{EtOH,aus}} \quad (6)$$



### 3. Materialien und Methoden

#### Thermische Atomlagenabscheidung

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Anlage handelt es sich um einen Eigenbau zur Abscheidung von Metalloxiden mittels thermischer Atomlagenabscheidung, der im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Nicolas Sobel konzipiert und in Betrieb genommen wurde.[66] Die Reaktionskammer besteht aus Edelstahl und hat ein Volumen von etwa drei Litern. Sie ist mit zwei Drucksensoren (Pirani-Vakuummeter) sowie einem Schwingquarz ausgestattet. Die Probenzugabe bzw. -entnahme erfolgt über einen ISO-K-Flansch an der Oberseite. Über die Unterseite der Reaktionskammer werden die Präkursoren über pneumatische Ventile in den Reaktor eingeleitet. Deren Dosierung wird durch die Öffnungszeit des jeweiligen Ventils ermöglicht. Als Präkursoren stehen Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$  – Sigma-Aldrich, 99,9 %),  $\text{TiCl}_4$  – Sigma-Aldrich, 99,9 %), Trimethylaluminium (TMA,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  – Sigma-Aldrich, 97 %), Vanadiumoxytrichlorid ( $\text{VOCl}_3$  – Sigma-Aldrich, 99,9 %) und destilliertes Wasser zur Verfügung, welche die Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{VO}_x$  ermöglichen. Zusätzlich kann Pyridin (Sigma-Aldrich, 99,9 %) als Katalysator für  $\text{SiO}_2$ -Abscheidungen in den Reaktor eindosiert werden. Neben den Anschlüssen für die Zuleitung der Präkursoren ist der Reaktor an eine Stickstoffleitung ( $\text{N}_2$ , Reinheit 99.999 %) sowie eine ölgedichtete Drehschieberpumpe (Edwards RV12) zum Spülen des Reaktors angeschlossen. Für die Beschichtungen können die Wände des Reaktors mittels Heizbändern zwischen Raumtemperatur und 120 °C nach Bedarf temperiert werden. Um den Dampfdruck der Präkursoren  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{VOCl}_3$  zu erhöhen und somit die Dosierung durch Unterdruck in der Reaktionskammer zu erleichtern, wurden deren Vorratsbehälter sowie die Reaktorzuleitungen auf 40 °C erwärmt. Zusätzlich wurden die Auslassrohre des Reaktors in Richtung der Pumpe auf 120 °C erwärmt, um ein Kondensieren der Abgase (überschüssige Präkursoren und Nebenprodukte der Reaktion) an den Rohrwänden zu vermeiden. Zudem befinden sich vor der Pumpe eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle sowie ein Partikelfilter, um die Belastung des Pumpenöls mit den Abfallprodukten des Prozesses zu minimieren. In Abbildung 6 ist der Aufbau der Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung schematisch dargestellt.

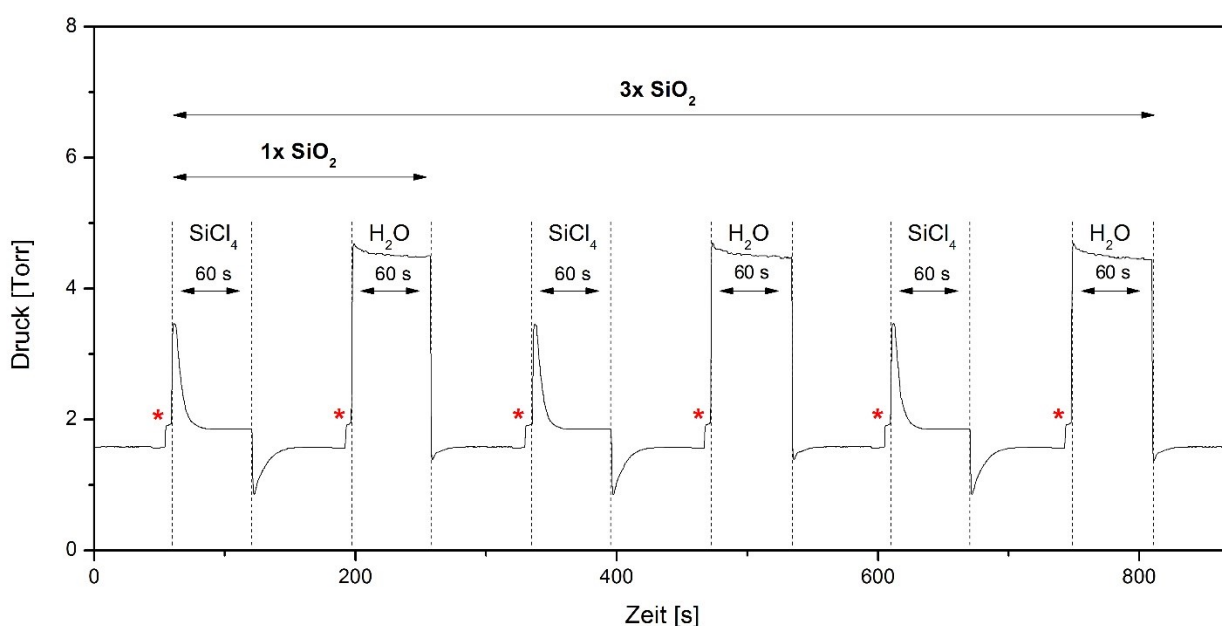


**Abbildung 6.** Schematische Darstellung der Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung.

Zur Beschichtung pulverförmiger Proben (SBA-15, Graphenoxid) wurden diese zwischen zwei Glasfilterpapier (MN85/70 BJ, Macherey-Nagel), welche in einen Metallträger eingespannt wurden, fixiert. Der befüllte Probenträger wurde anschließend in den Reaktor gestellt. Dieser wurde daraufhin evakuiert und mit



Stickstoff gespült, um Adsorbate von der Oberfläche der zu beschichtenden Proben zu desorbieren. Mittels eines Massenflussreglers wurde der Stickstoffstrom auf 200 mL/min eingestellt. Somit ergab sich ein Basisdruck von etwa 1,5 Torr im Reaktor. Die Steuerung der Ventile zum Einleiten der Präkursoren und zum Spülen des Reaktors während einer Beschichtung verlief vollautomatisch computergesteuert. Abbildung 7 zeigt das Druckprofil im Inneren des Reaktors während der Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  über drei Zyklen. Dabei wird zunächst Pyridin als Katalysator in den Reaktor geleitet (rote Sternchen), anschließend  $\text{SiO}_2$ , welches an der Probenoberfläche physisorbiert und teilweise chemisorbiert, woraufhin der Druck im Reaktor abnimmt. Durch das Öffnen des Ventils hin zur Pumpe und Spülen mit Stickstoff fällt der Druck anschließend weiter ab und stabilisiert sich erneut bei etwa 1,5 Torr. Diese Prozedur wird daraufhin für die Reaktion mit Wasser wiederholt. Um die vollständige Sättigung der Oberfläche von Proben mit großer spezifischer Oberfläche (z.B. SBA-15) zu ermöglichen, können die einzelnen Präkursorpulse mehrfach hintereinander wiederholt werden. Da das Schichtwachstum selbstlimitierend verläuft, ist ein Überschuss an Präkursor unproblematisch. Somit kann der ALD-typische ABAB-Prozess bei Bedarf problemlos zu einem  $(x^*A)(y^*B)$ -Prozess verändert werden.



**Abbildung 7.** ALD-Druckprofil über drei Zyklen während einer  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung. Die roten Sternchen markieren hier die zusätzliche Anwendung von Pyridin, welches als Katalysator jeweils vor der Dosierung der Präkursoren  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in den Reaktor eingeleitet wird.

Prozesse zur Abscheidung dünner Schichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  und zur Dispersion von  $\text{VO}_x$  verliefen analog. Jedoch war hierbei aufgrund ausreichend hoher Reaktivität der Präkursoren die Zugabe eines Katalysators nicht erforderlich. Beschichtungen von temperaturempfindlichen Substraten (PET, Graphenoxid) wurden im Rahmen dieser Arbeit bei einer Reaktortemperatur von 60 °C durchgeführt. Beschichtungen von SBA-15 wurden bei einer Reaktortemperatur von 120 °C durchgeführt, sofern nicht anders angegeben. Die Wachstumsraten (gemessen mit Ellipsometrie auf Si(100)-Wafern mit nativer  $\text{SiO}_2$ -Schicht) unter Verwendung der Präkursoren TMA,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  betrugen hierbei 1,5 Å/Zyklus für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,8 Å/Zyklus für  $\text{SiO}_2$  und 0,33 Å/Zyklus für  $\text{TiO}_2$ . [25, 66] Zur Dispersion von  $\text{VO}_x$  auf Graphenoxid wurde jeweils ein ALD-Zyklus abgeschieden. Dies entspricht einer Dosis von etwa 24 Torr\*s ( $24 \cdot 10^6$  L).

---

## UV-Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV-Raman-Spektren wurde ein Titan:Saphir-Festkörperlaser (Indigo-S, Coherent) mit einem Emissionsspektrum von 770-900 nm verwendet. Durch Frequenzverdreifachung (engl. third harmonic generation, THG) mit  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ - und  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ -Kristallen wurde eine Anregungswellenlänge von 256,7 nm erzeugt. Der Titan:Saphir-Laser wurde durch einen frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid-Festkörperlaser (Evolution-15, Coherent) mit einer Wellenlänge von 523,5 nm gepumpt. Zur Dispersion des gestreuten Lichtes wurde ein Dreistufen-Spektrograph (Princeton Instruments, TriVista 555) im subtraktiven Modus betrieben, wobei die ersten beiden Stufen den Bandpassfilter zum Herausfiltern der Rayleigh-Streustrahlung bildeten. Die Detektion erfolgte mittels einer CCD-Kamera Spec10:2kBUV (engl. charge coupled device, Princeton Instruments), welche mit flüssigem Stickstoff auf  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Das Auflösungsvermögen beträgt  $1\text{ cm}^{-1}$ . Der Spektrograph wurde durch die Software TriVista Control V3.5 (S & I Spectroscopy & Imaging GmbH) gesteuert. Alle Proben wurden in einer CCR 1000-Reaktionszelle (Linkam Scientific Instruments) mit  $\text{CaF}_2$ - bzw. Saphirfenster (Korth Kristalle GmbH) für eine Stunde bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (kalzinierte Proben) bzw.  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (mit Ozon behandelte Proben) in einem Gasstrom aus synthetischer Luft (50 mL/min, 8 %  $\text{O}_2$ , 92 %  $\text{N}_2$ ) dehydratisiert. Anschließend wurden die UV-Raman-Spektren bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Alle Spektren wurden mit einer Messzeit von 600 s bei einer Laserleistung von 5 mW am Ort der Probe aufgenommen. Artefakte durch kosmische Strahlung wurden automatisch aus den Spektren entfernt.

## Vis-Raman-Spektroskopie

Vis-Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Mikroskop von Kaiser Optical aufgenommen. Die Anregungswellenlänge von 532 nm wurde von einem frequenzverdoppelten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Cobolt) emittiert. Das Spektrometer Holo Spec f/1.8i (Holographic Imaging Spectrograph, Kaiser Optical Systems) arbeitete mit einem axialen Transmissionsgitter (Gitterauflösung  $2\text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$ ). Die CCD-Kamera zur Detektion des Streulichtes wurde mittels Peltier-Element auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Am Mikroskop wurde ein 50X/LWD-Objektiv (Leica, NPlan EP, 456LF/03, 50X/0.5) verwendet. Vor jeder Messung wurde ein neues Hintergrundspektrum („auto new dark“) aufgenommen. Zusätzlich wurde ein Filter für kosmische Strahlung (engl. cosmic ray filter) verwendet, der es ermöglicht, über einen Algorithmus Artefakte im Spektrum zu entfernen, die durch kosmische Strahlung auf der CCD-Kamera erzeugt werden.

Zur Aufnahme der Spektren wurde etwas Probe in einen Korundtiegel gegeben und direkt unter das Objektiv gestellt. Alle Spektren wurden mit einer Messzeit von 20 s bei einer Laserleistung von 2,5 mW am Ort der Probe aufgenommen.

## Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde ein Bruker Vertex 70-Spektrometer verwendet. Als MIR-Strahlenquelle diente ein Globar (SiC). Die Spiegelgeschwindigkeit des Interferometers betrug 10 kHz.

## FTIR-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS)

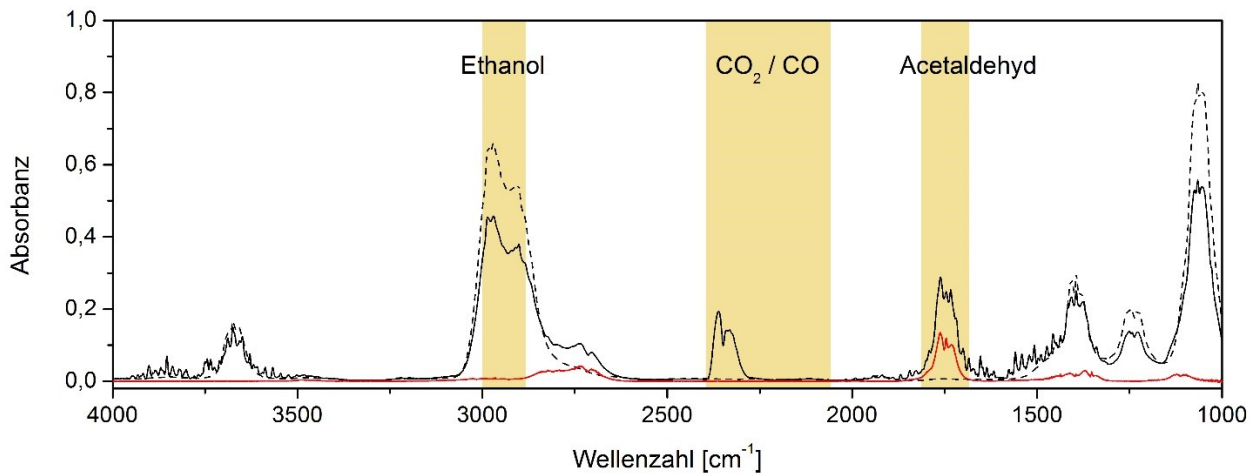
Um Spektren dehydratisierter Proben in diffuser Reflexion aufnehmen zu können, wurde das Spektrometer (s.o.) mit einer Praying Mantis Spiegelzelle sowie einer Hochtemperaturreaktionskammer HVC-MRA-5 mit  $\text{BaF}_2$ -Fenster (Harrick Scientific Products INC.) ausgerüstet. Zudem wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Schmalbanddetektor genutzt. Die Spektren wurden in einem Wellenzahlbereich zwischen  $5000$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $0,5\text{ cm}^{-1}$  (100 Einzelmessungen pro Spektrum) aufgenommen. Anschließend wurden die so erhaltenen Spektren durch eine Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren umgewandelt.

Alle Proben wurden für eine Stunde bei 550 °C (calixarenhaltige Proben bei 120 °C) in einem N<sub>2</sub>-Gasstrom (200 mL/min) dehydratisiert, bevor die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Als Weißstandard zur Aufnahme der Hintergrundspektren wurde KBr verwendet.

### FTIR-Gasphasenspektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Gasphasenspektren wurde das IR-Spektrometer (s.o.) mit einer LFT 205-20 Gaszelle (Axiom Analytical Incorporated) mit einer Weglänge von 0,5 m und einem Zellvolumen von 25 mL ausgerüstet. Als Detektor wurde ein RT-DLaTGS-Detektor (deuterated L-alanine doped triglycene sulphate) verwendet. Um Kondensation im Inneren der Zelle zu vermeiden, wurde diese auf 125 °C erwärmt. Spektren wurden im Chromatographiemodus der Software OPUS 7.0 (Bruker) zwischen 1000 und 4000 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> (50 Einzelmessungen pro Spektrum) aufgenommen.

In Abbildung 8 ist beispielhaft das Spektrum der Gasphase während der ODH von Ethanol über dem VO<sub>x</sub>-Katalysator „1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon“ (schwarz) sowie die Spektren der Referenzsubstanzen Ethanol (schwarz gestrichelt) und Acetaldehyd (rot) dargestellt.



**Abbildung 8.** FTIR-Gasphasenspektren von Ethanol (schwarz gestrichelt), Acetaldehyd (rot) und der Gasphase während der ODH von Ethanol über dem VO<sub>x</sub>-Katalysator „1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon“ (schwarz).

Zur Berechnung der anteilmäßigen Gasphasenzusammensetzung der jeweiligen Komponenten wurden die Flächen der Banden in den entsprechenden gelb hinterlegten Wellenzahlbereichen integriert und mithilfe von Kalibrierkurven in Konzentrationen (Vol.-%) umgerechnet. Die Umrechnung erfolgte anhand der Gleichungen 7-10. Die Auswertung der Spektren wird in Matlab 2016a durchgeführt.

$$c_{EtOH} = 1,405 \times 10^{-2} \times A_{EtOH} \quad (7)$$

$$c_{ACA} = 1,08 \times 10^{-2} \times A_{ACA} \quad (8)$$

$$c_{CO_2} = 3 \times 10^{-5} \times A_{CO_2}^2 + 4,1 \times 10^{-3} \times A_{CO_2} \quad (9)$$

$$c_{CO} = 3,4 \times 10^{-3} \times A_{CO}^2 + 5,66 \times 10^{-2} \times A_{CO} \quad (10)$$

---

Zur Berechnung der TOF-Werte nach Gleichung 4 wurde die Stoffmenge an Ethanol nach der Van-der-Waals-Gleichung bestimmt. Als Van-der-Waals-Parameter für Ethanol wurden die Konstanten  $a = 12,56 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$  und  $b = 0,0871 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  verwendet.[67]

### UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DR-UV-Vis)

Zur UV-Vis-Spektroskopie wurde ein Jasco V-770 UV-Visible/NIR Spektrophotometer verwendet. Um Spektren dehydratisierter Proben in diffuser Reflexion aufnehmen zu können, wurde das Spektrometer mit einer Praying Mantis Spiegelzelle sowie einer Hochtemperaturreaktionskammer HVC-MRA-5 mit  $\text{CaF}_2$ -Fenster (Harrick Scientific Products INC.) ausgerüstet. Als Strahlungsquellen zur Anregung dienten Halogen- und Deuteriumlampen. Zudem wurde ein peltiergeköhlter PbS-Detektor genutzt. Die Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm (5 Einzelmessungen pro Spektrum) aufgenommen. Anschließend wurden die so erhaltenen Spektren durch eine Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren umgewandelt. Um Beiträge der verschiedenen  $\text{VO}_x$ -Spezies in den Spektren darstellen zu können wurden mit Hilfe der Software Origin (Version 8.5.0G SR1) Signalanpassungen mittels Gauß-Funktionen durchgeführt.

Alle Proben wurden für eine Stunde bei 550 °C in einem Gasstrom aus synthetischer Luft (200 mL/min) dehydratisiert, bevor die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Calixarenhaltige und  $\text{VO}_x$ -Proben, die durch thermische Behandlung mit Ozon hergestellt wurden, wurden bei 120 °C dehydratisiert. Als Weißstandard zur Aufnahme der Hintergrundspektren wurde  $\text{MgO}$  verwendet. Zur

### Operando-Spektroskopie – oxidative Dehydrogenierung von Ethanol

Im Rahmen von *operando*-Experimenten während der ODH von Ethanol wurden UV-Raman- und UV-Vis-Spektren (s.o.) der aktiven  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren aufgenommen. Die Gasphasenanalyse erfolgte mittels IR-Gasphasenspektroskopie (s.o.). Dazu wurden die Proben zunächst für eine Stunde bei 400 °C (kalzinierte Proben) bzw. 120 °C (mit Ozon behandelte Proben) in einem Gasstrom aus synthetischer Luft (50 mL/min, 8 %  $\text{O}_2$ , 92 %  $\text{N}_2$ ) dehydratisiert und anschließend auf 120 °C abgekühlt. Alle UV-Raman- und UV-Vis-Spektren in den *operando*-Experimenten wurden bei einer Probentemperatur von 120 °C aufgenommen. Die Reaktion an den  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren wurde unter einem 50 mL/min-Gasstrom (1 % Ethanol, 8 %  $\text{O}_2$ , 91 %  $\text{N}_2$ ) bei 120 °C Probentemperatur durchgeführt. Zur Anreicherung der Gasphase mit Ethanol wurde der Stickstoffstrom durch einen auf -8 °C gekühlten Gassättiger mit absolutem Ethanol geleitet. Eine anschließende Regeneration der Katalysatoren erfolgte unter gleichen Bedingungen wie der Dehydratisierungsprozess.

Als Reaktoren zur Durchführung der *operando*-Experimente kommen eine CCR 1000-Reaktionszelle (Linkam Scientific Instruments) mit  $\text{CaF}_2$ -, bzw. Saphirfenster (Korth Kristalle GmbH) für UV-Raman-Spektroskopie sowie eine HVC-MRA-5-Reaktionszelle (Harrick Scientific Products INC) mit  $\text{CaF}_2$ -Fenster (Korth Kristalle GmbH) für UV-Vis-Spektroskopie zum Einsatz.

### Anaerobe Titration mit Ethanol

Die anaerobe Titration redoxaktiver  $\text{VO}_x$ -Spezies mit Ethanol wurde in einer CCR 1000-Reaktionszelle (Linkam Scientific Instruments) unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wie die zuvor beschriebenen *operando*-Experimente. Jedoch wurde hierzu unter Sauerstoffausschluss gearbeitet. Um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu gewährleisten wurden die Proben über Nacht bei 120 °C mit  $\text{N}_2$  (46 mL/min) gespült. Die Gasphasenanalyse erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie (s.o.).

## Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde ein SSX 100 ESCA Spektrometer (Surface Science Laboratories Inc.) mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Strahlenquelle (1486,6 eV) verwendet. Die Röntgenquelle wurde bei 9 kV und 10 mA betrieben. Der Basisdruck der Analysenkammer war  $<10^{-8}$  Torr. Spektren wurden im Constant Analyzer Energy (CAE) Mode in einem Detektionswinkel von  $36^\circ$  aufgenommen. Detaillierte Photoelektronenemissionsspektren der einzelnen Elemente wurden mit einer Auflösung von 0,5 eV (30 Einzelmessungen pro Spektrum) erstellt. Als Referenz zur Korrektur von Verschiebungen der Bindungsenergien durch Aufladungseffekte wurde wahlweise das Si $^{4+}$  2p-Signal von SiO $_2$  bei 103,3 eV, bzw. das C 1s-Signal von ubiquitärem Kohlenstoff bei 284,9 eV genutzt. Die Bearbeitung der Spektren in der Software CasaXPS Version 2.3.16 PR 1.6 (Casa Software Ltd) umfasste einen Shirley-Untergrundabzug sowie Signalanpassungen mittels Gauß-Lorentz-Produktfunktionen (45 % Lorentzanteil) zur Bestimmung der oberflächennahen Probenzusammensetzung (at.%). Die dafür verwendeten relativen Sensitivitätsfaktoren (engl. relative sensitivity factor, RSF) sind der Auswertesoftware CasaXPS (s.o.) entnommen und in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1.** Übersicht über die verwendeten relativen Sensitivitätsfaktoren zur Bestimmung der Probenzusammensetzung mittels XPS-Analyse.

	Al 2p	C 1s	O 1s	Si 2p	Ti 2p	V 2p
RSF	0,537	1,000	2,930	0,817	7,810	9,660

## Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die pulverförmigen Proben wurden mittels Ultraschallbehandlung in Ethanol dispergiert und anschließend auf ein Kohlenstoffgitter (Plano) aufgetropft. Das Gitter wurde zuvor mit Kohlenstoff beschichtet, um eine Aufladung unter dem einfallenden Elektronenstrahl zu vermeiden. Hochaufgelöste Abbildungen von Nanokavitäten auf SBA-15 mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit einem JEOL JEM2100F (JEOL) aufgenommen. Zur Untersuchung der VO $_x$ -Dispersion auf Graphenoxid wurde ein JEOL JEM ARM 200F (JEOL) mit EELS-Detektor (Gatan Enfina) verwendet. Die zur Erzeugung des Elektronenstrahls verwendeten Feldemissionskanonen wurden bei 200 kV betrieben. Die Elektronenmikroskope wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Kleebe (Fachbereich Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt) bereitgestellt. Alle Messungen sowie die Präparation der Proben wurden von Dr. Stefan Lauterbach betreut und durchgeführt.

## Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Untersuchung der nanostrukturierten Oberfläche von Si-Wafern wurde ein Rasterkraftmikroskop Dimension Icon Microscope (Bruker AXS, Santa Barbara, CA, USA) der Arbeitsgruppe von Prof. Stark (Fachbereich Materialwissenschaften, Technische Universität Darmstadt) verwendet. Topografie- und Adhäsionskarten der Oberfläche wurden im Peak Force Tapping Mode mit Cantilevern (AFM-Spitze, Material: SiO $_2$ ) der Firma ScanAsyst Fluid von Bruker AXS aufgenommen. Die inverse optische Cantileversensitivität, gemessen auf einer Saphiroberfläche, betrug  $\sigma = 40 \pm 6$  nm/V. Die Kraftkonstante des Cantilevers wurde über das thermische Rauschen zu  $k = 1,6 \pm 0,2$  N/m berechnet.[68] Die Scanrate bei einer maximalen Kraft von  $F_{\max} = 300$  pN betrug 1 Linie pro Sekunde. Abbildungen der Topografie wurden erster Ordnung geglättet, um für eine Neigung und thermisches Driften der Probe zu korrigieren.

Der Peak Force Tapping Modus basiert auf Kraft-gegen-Abstandsmessungen mit einer Akquisitionsrate von 0,5-2 Hz (500-2000 Kurven/s), wodurch ein 2-dimensionales Array erzeugt wird, wobei jeder Pixel einer Kraft-gegen-Abstandskurve entspricht.[69-71] Die maximale (nicht gemittelte) auf die Oberfläche angewendete

---

Kraft während eines Oszillationzyklus wurde durch den topografischen Rückmeldungsmechanismus kontrolliert. Dieser Modus erlaubte die gleichzeitige Erstellung von Karten quantitativer mechanischer Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Probenverformung und Adhäsion. Alle Messungen wurden von Dr. Christian Dietz betreut und durchgeführt.

### **Stickstoffphysisorption**

Bestimmungen der spezifischen Oberfläche und Porosität der Proben wurden mittels N<sub>2</sub>-Physisorption an einem Thermo Fisher Scientific Surfer BET Analyzer bei 77 K in der Arbeitsgruppe von Prof. Buntkowsky (Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt) durchgeführt. Vor den Messungen wurden die Proben über Nacht bei maximal 80 °C im Vakuum ( $p = 10^{-6}$  mbar) getrocknet. Die spezifischen Oberflächen wurden nach der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller) im Bereich  $p/p^0$  zwischen 0,02 und 0,6 ermittelt. Porendurchmesser wurden nach dem BJH-Modell (Barrett-Joyner-Halenda) bestimmt. Alle Messungen wurden von M. Sc. Martin Brodrecht durchgeführt.

### **Kontaktwinkelmessungen**

Kontaktwinkelmessungen wurden an einem OCA35 (Dataphysics Instruments GmbH) der Arbeitsgruppe von Prof. Biesalski (Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt) bei 21 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Für jede Messung wurden 2 µL deionisiertes Wasser auf die Probenoberfläche getropft und der Kontaktwinkel bestimmt. Die bestimmten Kontaktwinkel wurden über mehrere Messpunkte gemittelt.

### **Thermogravimetrie (TGA)**

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einem TGA/SDTA851e-Gerät (Mettler Toledo) durchgeführt. Zur Aufnahme von TGA-Kurven der Zersetzung von Graphenoxid an Luft wurde dieses mit 200 mL/min synthetischer Luft durchströmt. Die Proben wurden mit einer Heizrampe von 2 °C/min von Raumtemperatur auf 550 °C erwärmt und anschließend für 5 h bei 550 °C kalziniert.

### **Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)**

Quantitative Analysen mittels optischer Emissionspektroskopie wurden von dem Analytischen Zentrum Berlin-Adlershof GmbH durchgeführt.

### **Synthese von SBA-15**

Mesoporöses SBA-15 wurde in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Dazu werden zunächst 4,0 g Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, BASF) in einem Ansatz aus 120 mL 2 M HCl und 30 mL deionisiertem Wasser in einer Polypropylenflasche unter Rühren bei 35 °C gelöst. Daraufhin wurden 8,5 g Tetraethylorthosilicat (TEOS, Sigma-Aldrich, ≥99,9 %) zugegeben und die Lösung für 20 h bei 35 °C gerührt. Die Suspension wurde anschließend für weitere 24 h im Ofen bei 85 °C gealtert. Nach Filtration wurde der gewonnene weiße Feststoff für 12 h bei 550 °C kalziniert.[64]



---

## Herstellung ionenspurgeätzter PET-Membranen

Zur Herstellung ionenspurgeätzter PET-Membranen wurden PET-Folien mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Dicke von 36  $\mu\text{m}$  (Hostaphan) am UNILAC Linearbeschleuniger des GSI Helmholtz Zentrums für Schwerionenforschung (Darmstadt) im Vakuum mit Goldionen einer kinetischen Energie von  $\sim 2$  GeV und einem Einfallswinkel von  $90^\circ$  bestrahlt. Während die Ionen ihre Energie entlang der Dicke der Folie dissipieren und dabei Bindungsbrüche in den Polymerketten verursachen, hinterlassen sie eine zylindrische Spur im Material. Die Fluenz betrug  $10^9$  Ionen/ $\text{cm}^2$ , wodurch zufällig verteilte, parallel angeordnete Ionenspuren zurückbleiben. Anschließend wurden die bestrahlten Folien auf beiden Seiten für je 3 h mit UV-Licht (280-400 nm) bestrahlt. Dieser Prozess sorgte dafür, dass während des nachfolgenden Aufätzens der Poren einheitliche Porendurchmesser erzielt werden.[72-75] Das anschließende Ätzen zum Anpassen der Porendurchmesser wurde bei  $50^\circ\text{C}$  in 6 mol/L NaOH durchgeführt. Der Prozess wurde durch aufeinanderfolgendes Waschen in drei Bädern aus deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur beendet. So konnten für diese Arbeit PET-Membranen mit einem Porendurchmesser von 60 nm hergestellt werden. Die Membranen wurde von Dr. Mercedes Alicia Carrillo Solano hergestellt.

## Synthese von Graphenoxid

Die Synthese von Graphenoxid aus Graphit erfolgte nach der modifizierten Methode nach Hummer.[76] Dazu wurden zunächst 4 g Graphitpulver (Alfa Aesar, synthetisch, Partikelgröße: 7-11  $\mu\text{m}$ , 99 %) unter Rühren im Eisbad zu 92 mL konzentrierter Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gegeben. Anschließend wurden vorsichtig 12 g  $\text{KMnO}_4$  zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, die Temperatur unter  $20^\circ\text{C}$  zu halten. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 30 min im Ölbad bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurden 200 mL deionisiertes Wasser zugegeben und die Mischung für 15 min bei  $95^\circ\text{C}$  gerührt. Nach der Zugabe weiterer 600 mL Wasser wurden abschließend insgesamt 20 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) zugetropft, woraufhin sich die Mischung von dunkelbraun nach gelb verfärbte. Zur Aufreinigung wurde das Gemisch mit 2 L 10 %-iger Salzsäure für 30 min gerührt und anschließend stehen gelassen, bis sich das Graphitoxid am Boden abgesetzt hatte. Anschließend wurde die wässrige Phase dekantiert. Dieses Verfahren wurde mehrfach wiederholt – zunächst mit 10 %-iger Salzsäure und anschließend mit deionisiertem Wasser. Graphenoxid wurde aus Graphitoxid durch Exfolieren in deionisiertem Wasser im Ultraschallbad gewonnen. Die wässrige Graphenoxidsuspension wurde anschließend bei  $40^\circ\text{C}$  zur Trockne eingengt, fein gemahlen und über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

## Oberflächenpassivierung mit p-tert-Butylcalix[4]aren (Calixaren)

Die teilweise Passivierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche unterschiedlicher Präparate (SBA-15, Si(100)-Wafer, PET-Membranen) erfolgte nasschemisch durch Erwärmen unter Rückfluss in Toluol in Gegenwart des Templates p-tert-Butylcalix[4]arene.[25, 77, 78] Dazu wurden wahlweise 100 mg SBA-15, ein Si-Wafer oder eine PET-Membran in eine Mischung aus 50 mL absolutem Toluol und 50 mg Calixaren gegeben. Je nach Substrat wurde das Reaktionsgemisch für 2 h auf  $60^\circ\text{C}$ , bzw.  $125^\circ\text{C}$  erwärmt und unter Rückfluss gerührt. Das modifizierte Substrat wurde anschließend mit warmem Toluol gewaschen und getrocknet.

## Thermische Behandlung mit Ozon

Zur Zersetzung organischer Template (Calixaren, Graphenoxid) bei moderaten Temperaturen  $\leq 150^\circ\text{C}$  wurden die Proben bei  $60^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  (Zersetzung von Calixaren) oder  $150^\circ\text{C}$  (Zersetzung von Graphenoxid) mit 200 mL/min ozonhaltiger Luft durchströmt. Dazu wurde ein Ozongenerator (Heyl Neomeris, LAB 2B) mit 4 L/min Luft ( $P \approx 0,2$  bar) gespeist. So wurden 3,5 mg Ozon/L Luft (1,5 g Ozon/h) produziert. Die Proben wurden in einem Schnappdeckelgläschen im Ölbad erwärmt und zur Zersetzung von Calixaren über Nacht, bzw. zur Zersetzung von Graphenoxid für 10 Tage mit ozonhaltiger Luft gespült.

---

## Reinigung der Oberfläche von Si-Wafern

Si(100)-Wafer mit einer polierten, etwa 100 nm dicken nativen SiO<sub>2</sub>-Schicht wurden von der Active Business Company GmbH bezogen. Vor der Verwendung der Wafer wurde deren Oberfläche durch Ultraschallbehandlung in verschiedenen Lösemitteln von organischen Verunreinigungen befreit. Dazu wurden diese nacheinander für 5 min im Ultraschallbad in Chloroform, Aceton, Ethanol und deionisiertem Wasser behandelt. Zum vollständigen Hydratisieren der Oberfläche (Sättigung mit OH-Gruppen) wurden die Wafer anschließend für 1 h in deionisiertem Wasser gekocht.[79]



---

## 4. Nanostrukturierung mittels Atomlagenabscheidung

---

### 4.1. Literaturüberblick

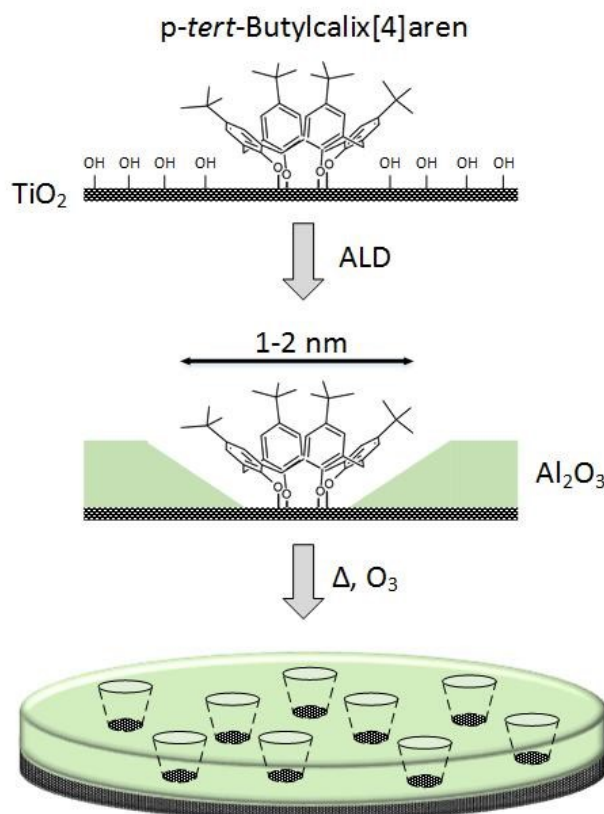
Neben der reinen Abscheidung dünner Schichten mittels Atomlagenabscheidung existieren verschiedenste Ansätze zur Nanostrukturierung. Bei der Abscheidung von Metallen mittels ALD werden aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie und der notwendigen hohen Abscheidungstemperaturen gewöhnlich zunächst Nanopartikel gebildet. Bedingt durch das selbstlimitierende Wachstumsverhalten mit konstanter Wachstumsrate, in Analogie zum ALD-Schichtwachstum, werden Metallnanopartikel einheitlicher Größe (schmale Partikelgrößenverteilung) erhalten. Metalloxide andererseits tendieren aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren Oberflächenenergie zur Ausbildung konformer Schichten.[15] Basierend darauf können einfache Nanostrukturierungen von Oberflächen durchgeführt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Abscheidung von Edelmetallnanopartikeln (Gold, Platin etc.) auf einem pulverförmigen Trägermaterial ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  etc.) zur Herstellung von Katalysatoren für die selektive Oxidation organischer Verbindungen. Weiterhin können solche Katalysatoren mit einem ALD-Film überzogen werden, der einerseits die Stabilität des Katalysators erhöht, andererseits, je nach Übersichtungsmaterial, Einfluss auf die Aktivität des Katalysators nehmen kann. Hierfür finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele.[15, 18, 24, 34, 38, 39, 47, 80, 81] Aber auch die Synthese selbsttragender Nanoarchitekturen, wie etwa Metalloxidnanoröhren, ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Diese können auf unterschiedliche Arten hergestellt werden, so z.B. durch Beschichten von Kohlenstoffnanoröhren mit anschließendem Kalzinieren oder die Beschichtung von Nanokanälen in Polymermembranen und anschließendes Auflösen der Polymermatrix. Zurück bleiben Nanoröhren, die aus unterschiedlichen Materialien, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bestehen können und z.B. für Verwendungen auf dem Gebiet der Sensorik oder dem Studium von Transportprozessen in eingeschränkten Geometrien (engl. Confinement) von Interesse sind.[22, 31, 36, 82-85] In Kapitel 2.1 wurde bereits angesprochen, dass konformes Schichtwachstum nicht auf allen Substraten ab dem ersten ALD-Zyklus stattfinden kann, bzw. verschiedene Passivierungsmethoden existieren, um Oberflächenreaktionen und somit Schichtwachstum kontrolliert zu unterdrücken. Mit diesem Verständnis kann der ALD-Prozess gezielt manipuliert werden, um das Schichtwachstum zu steuern und laterale Strukturierungen zu erzeugen. Ein Beispiel hierfür sind lithographische Verfahren, wobei eine Oberfläche vor der Beschichtung z.B. photolithographisch partiell passiviert wird, um ALD-Nukleationszentren auf der Substratoberfläche zu vernichten.[14, 23, 26, 32, 47] Dieses Verfahren ermöglicht z.B. das „Schreiben“ auf der Oberfläche, da flächenselektiv beschichtet werden kann. Die Spur des Elektronenstrahls verbleibt dabei unbeschichtet als Vertiefung im ALD-Film. Man spricht in solchen Fällen von flächenselektiver ALD (engl. area-selective ALD). Bei anderen Passivierungsmethoden werden z.B. von Liu *et al.* Proteine als Schutzfilm vor der Beschichtung auf der Substratoberfläche deponiert und nach der Beschichtung wieder entfernt. Somit wird nur der unbedeckte Teil der Oberfläche beschichtet.[33] Der Nachteil an Passivierungsverfahren, wie der Elektronenstrahlolithografie oder dem Auftragen eines Schutzfilms besteht in der begrenzten Anwendbarkeit. Solche Strategien sind in den meisten Fällen auf die Anwendung auf planaren Substraten beschränkt. Sie eignen sich nicht für die (Nano-)Strukturierung von porösen Substraten, die aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche z.B. für Anwendungen als Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse von Bedeutung sind. Für diese Substratklassen müssen Verfahren zur Nanostrukturierung entsprechend angepasst werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung einzelner Moleküle als Template, die vor der Beschichtung auf der Substratoberfläche verankert werden. Werden diese nach der Beschichtung wieder entfernt, bleiben kleine Hohlräume, sogenannte Nanokavitäten, zurück, deren Form und Größe durch die Wahl des Templates dirigiert wird.[77] Die Anwendung dieses Verfahrens erlaubte es Canlas *et al.* die Oberfläche eines  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators partiell mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu maskieren. Durch diese partielle Passivierung gelang es, bedingt durch sterische Hinderung, die Selektivität der Oxidation von Benzylalkohol gegenüber der von 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol deutlich zu erhöhen.[77] Weiterhin demonstrierten sie erfolgreich die selektive photokatalytisch induzierte Abscheidung von Silbernanopartikeln in diesen Kavitäten.[86] Solche Ansätze stellen einen wichtigen Schritt in der Nanostrukturierung von porösen Systemen dar, da sie die Synthese von Oberflächenstrukturen einheitlicher Geometrie erlauben, die u.a. als definierte chemische Umgebung für katalytisch aktive Spezies dienen könnten. Im Falle der Oberflächenmodifikation von porösen Substraten ist jedoch darauf zu achten, dass das verwendete Templat klein genug sein muss, um in die Poren zu gelangen und diese nicht blockieren darf.

---

Dieser Aspekt der definierten chemisch einheitlichen Oberflächenstrukturierung nimmt eine zentrale Rolle in dieser Arbeit ein und wird im Folgenden anhand der Synthese von Nanokavitäten auf unterschiedlichen Substraten und der Herstellung komplex strukturierter getragener Vanadiumoxidkatalysatoren detailliert beschrieben.

## 4.2. Templatgesteuerte Synthese wohldefinierter Nanokavitäten

Über die kontrollierte Synthese definierter Nanokavitäten mittels ALD unter der Verwendung verschiedener molekularer Template berichteten zuerst Canlas *et al.* Für ihre Arbeit verwendeten sie u.a. *p-tert*-Butylcalix[4]aren (Calixaren) als reversibel bindendes Templat zur Synthese konischer Nanokavitäten mit einem einheitlichen Durchmesser von 1-2 nm auf kristallinem  $\text{TiO}_2$ -Pulver (anatase und rutile Phase). Dazu wurde das Calixaren mittels ALD mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umschichtet und anschließend durch thermische Nachbehandlung zersetzt.[77] Die Synthesestrategie ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Zunächst wird dafür Calixaren durch Kondensation der Oberflächen-OH-Gruppen und der OH-Gruppen des Calixarens unter Wasserabspaltung auf der Oberfläche verankert. Anschließend wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Wandmaterial aus der Gasphase abgeschieden. Es muss dabei beachtet werden, dass die Schicht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausreichend dünn ist, um ein Überschieben der Calixarenmoleküle zu verhindern. Aufgrund der hydrophoben *tert*-Butylgruppen des Calixarenmoleküls, die inert gegenüber den ALD-Präkursoren sind, wird dessen Überschiebung während der Abscheidung des Wandmaterials zusätzlich verzögert. Um anschließend Nanokavitäten einheitlicher Größe zu erhalten, wird das Calixaren durch thermische Nachbehandlung zersetzt und somit von der Oberfläche entfernt. Zu diesem Zweck werden zwei Ansätze verfolgt: i) Kalzinieren bei mehreren hundert Grad Celsius in sauerstoffhaltiger Atmosphäre und ii) die Behandlung mit reaktivem Ozon, das die Zersetzung auch bei moderaten Temperaturen unter 100 °C ermöglicht. Um temperaturbedingte plastische Strukturveränderungen von Substratmatrix und Oberflächenstrukturen (Nanokavitäten) zu vermeiden, bietet die Behandlung mit Ozon eine vielversprechende alternative zum Kalzinieren, wie zuvor erfolgreich demonstriert wurde.[25, 77, 87]



**Abbildung 9.** Schematische Darstellung der Synthese von Nanokavitäten durch die partielle Maskierung der Oberfläche und flächenselektive ALD mit anschließender Zersetzung des Templates auf einem  $\text{TiO}_2$ -Substrat. Eine detaillierte Beschreibung ist dem Text zu entnehmen.

Im Folgenden wird dieser Prozess für die Anwendung auf unterschiedlichen Trägermaterialien, wie etwa mesoporösem SBA-15, Polymermembranen oder planaren  $\text{Si}(100)$ -Wafers, die verschiedene chemische Oberflächenbeschaffenheiten aufweisen, verallgemeinert und die Entstehung der Nanokavitäten auf

monomolekularer Ebene untersucht. Dabei wird ausgenutzt, dass planare und poröse Substanzen unterschiedliche Möglichkeiten zur Charakterisierung des Entstehungsprozesses der Nanokavitäten bieten. Vorarbeiten haben jedoch gezeigt, dass Calixaren nicht auf allen Oberflächen bindet, so z.B. nicht auf SiO<sub>2</sub>, jedoch auf TiO<sub>2</sub>. Eine Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen isoelektrischen Punkte (IEP) der verschiedenen Metalloxide sein. Dieser liegt für SiO<sub>2</sub> bei etwa 2, während er für TiO<sub>2</sub> etwa 5 beträgt.[88] Allerdings bietet ALD eine Möglichkeit, dieses Problem erfolgreich zu umgehen und den Prozess zur Synthese von Nanokavitäten auf nahezu jede beliebige Oberfläche zu übertragen, ohne auf ein anderes Templat zurückgreifen zu müssen. Mittels ALD kann eine Monolage (bei Bedarf auch mehr) TiO<sub>2</sub> auf der Substratoberfläche abgeschieden werden, welche das anschließende kovalente Binden von Calixaren erlaubt. Gleichzeitig verbleiben alle Eigenschaften des ursprünglichen Substrates, wie z.B. spezifische Oberfläche, Porengröße oder Flexibilität/Verformbarkeit, davon nahezu unbeeinflusst. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Behandlungsschritte zur Synthese von Nanokavitäten auf mesoporösem SBA-15, planaren Si(100)-Wafeln und ionenspurgeätzten PET-Membranen. Eine detaillierte Beschreibung der notwendigen Prozesse ist dem entsprechenden Abschnitt in Kapitel 3 (Materialien und Methoden) zu entnehmen. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche von SBA-15 wurden die Präkursoren 3-mal (TiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O), bzw. 6-mal (TMA) nacheinander, getrennt durch einen Spülschritt, in den Reaktor eindosiert. Damit sollte die Sättigung der gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche, also die Abscheidung einer vollständigen Monolage, gewährleistet werden. Um eine Überschichtung des Calixarens zu vermeiden, wurden stets 5 ALD-Zyklen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Wandmaterial abgeschieden. Die Wachstumsrate für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Abscheidungstemperatur von 120 °C auf planaren Si(100)-Wafeln mit etwa 100 nm dicker nativer SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde für die in dieser Arbeit verwendete Anlage zuvor als 1,5 Å/Zyklus bestimmt.[25] Basierend auf der Annahme, dass die Wachstumsrate auf allen hier untersuchten Substraten annähernd gleich ist, hatte die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht eine Stärke von etwa 0.75 nm. Unter Berücksichtigung der Dimension eines Calixarenmoleküls (1-2 nm) konnte somit davon ausgegangen werden, dass dieses während der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD nicht überschichtet wurde.

**Tabelle 2.** Übersicht über die Behandlungsschritte zur Synthese von Nanokavitäten auf SBA-15, Si-Wafeln und PET-Membranen.

Prozessschritt <sup>a</sup>	SBA-15	Si-Wafer	PET-Membran
SiO <sub>2</sub> -ALD	-	-	56x SiO <sub>2</sub> (10 nm)
TiO <sub>2</sub> -ALD	1x (3x TiCl <sub>4</sub> → 3x H <sub>2</sub> O)	80x (1x TiCl <sub>4</sub> → 1x H <sub>2</sub> O)	1x (1x TiCl <sub>4</sub> → 1x H <sub>2</sub> O)
Calixaren	50 mg Calixaren, 50 mL Toluol, 2 h Rückfluss	50 mg Calixaren, 50 mL Toluol, 2 h Rückfluss	50 mg Calixaren, 50 mL Toluol, 2 h Rückfluss
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ALD	5x (6x TMA → 3x H <sub>2</sub> O)	5x (1x TMA → 1x H <sub>2</sub> O)	5x (1x TMA → 1x H <sub>2</sub> O)
Ozon	200 mL/min, 24 h	200 mL/min, 24 h	200 mL/min, 24 h

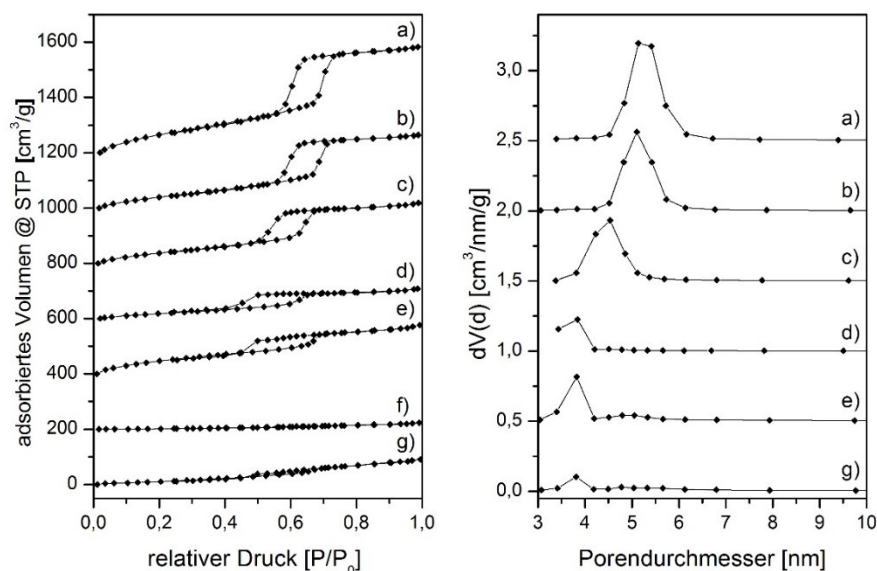
<sup>a</sup> für genaue Spezifikationen siehe Kapitel 3

Im Falle von Si-Wafeln, wurden zunächst 80 Zyklen TiO<sub>2</sub> abgeschieden, um eine ausreichend dicke Schicht zu erzeugen, um in der anschließenden röntgenphotoelektronenspektroskopischen Analyse Signale des darunterliegenden nativen SiO<sub>2</sub> zu unterdrücken. Dadurch sollte die Signalzuordnung in der Auswertung erleichtert werden. Ionenspurgeätzte PET-Membranen hingegen wurden zunächst mit 10 nm SiO<sub>2</sub> (56 Zyklen) beschichtet. Dieses Vorgehen sollte einerseits dazu beitragen, die Polymermatrix für die weiteren Behandlungsschritte zu stabilisieren, andererseits ähnliche chemische Voraussetzungen für die Synthese von Nanokavitäten schaffen, wie in den Fällen von SBA-15 und Si-Wafeln.

#### 4.2.1. Mesoporöses Siliziumdioxid vom Typ SBA-15

Als mesoporöses  $\text{SiO}_2$  mit großer spezifischer Oberfläche von bis zu über  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 5 und 30 nm und hoher hydrothermischer Stabilität, bietet SBA-15 ideale Voraussetzungen für verschiedenste Oberflächenmodifikationen.[64] Dabei dienen die Si-OH-Spezies, die die gesamte Oberfläche des Materials bedecken, als funktionelle Gruppen. Über sie können z.B. organische Verbindungen wie Aminosäuren und Lipide angebunden werden, aber auch katalytisch aktive anorganische Substanzen wie  $\text{VO}_x$  oder  $\text{TiO}_2$ , die z.B. durch nasschemische Imprägnierung oder Abscheiden aus der Gasphase (ALD, CVD, Sputtern, etc.) aufgetragen werden.[64, 89-91] Die Oberflächendichte der Si-OH-Gruppen wirkt dabei als natürlicher Limitierungsfaktor für die Beladung mit postsynthetisch aufgetragenen Substanzen. Sie liegt für  $\text{SiO}_2$  typischerweise in der Größenordnung von  $4,6 \text{ OH}/\text{nm}^2$ . [92] Neben seinen Qualitäten als Trägermaterial, z.B. in der heterogenen Katalyse, birgt SBA-15 aufgrund seiner spezifischen Oberfläche ebenfalls großes Potential für spektroskopische Untersuchungen zur Analyse der aufgetragenen Materialien. Dies wurde in der Vergangenheit bereits vielfach demonstriert.[55, 64, 93-101]

Die kontrollierte Synthese von Nanokavitäten an den Porenwänden von SBA-15 mittels flächenselektiver Atomlagenbeschichtung der calixarenbeladenen Oberfläche war bereits Gegenstand der Promotion vorangestellten Master-Arbeit. Hier wurde mithilfe von thermogravimetrischer Analyse, neben Infrarot-, UV-Vis- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie, indirekt die Gegenwart und kovalente Bindung von Calixaren über dessen OH-Gruppen und die Entstehung von Nanokavitäten entsprechend des in Abbildung 9 gezeigten Schemas nachgewiesen. Um die Bindung von Calixaren an die Oberfläche zu ermöglichen, wurde dazu zunächst eine Monolage  $\text{TiO}_2$  mittels ALD abgeschieden. Die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde hierbei bei  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt, die Verankerung des Calixarens auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bei  $110^\circ\text{C}$  und dessen Zersetzung mit Ozon bei  $130^\circ\text{C}$ . [102] Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden zusätzlich Daten zur spezifischen Oberfläche und Porosität erhoben (Stickstoffadsorption/-desorption, BET-/ BJH-Modell) sowie bildgebende Verfahren (Transmissionselektronenmikroskopie, TEM) angewendet. In Abbildung 10 sind die Sorptionsisothermen sowie die Porengrößenverteilungen der untersuchten Proben dargestellt. Die Ergebnisse zu spezifischer Oberfläche und Porosität sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 10.** BET-Sorptionsisothermen (links) und BJH-Porengrößenverteilungen (rechts) von SBA-15 während der einzelnen Prozessabschnitte zur Synthese von Nanokavitäten: a) SBA-15, b) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$ , c) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$  + Calixaren, d) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$  + Calixaren +  $5x \text{ Al}_2\text{O}_3$ , e) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$  + Calixaren +  $5x \text{ Al}_2\text{O}_3$  + Ozon, f) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$  + Calixaren +  $20x \text{ Al}_2\text{O}_3$ , g) SBA-15 +  $1x \text{ TiO}_2$  + Calixaren +  $20x \text{ Al}_2\text{O}_3$  + Ozon. Die Porengrößenverteilung für f) ist nicht dargestellt, da die BJH-Analyse aufgrund der fehlenden Hystereschleife keine sinnvollen Ergebnisse liefert. Zur besseren Übersicht sind die Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt.

Um eine lückenlose Dokumentation zu gewährleisten, wurden Proben über den gesamten Syntheseprozess untersucht. Abbildung 10 zeigt deutlich, dass die Hystereseschleife während des gesamten Prozesses erhalten bleibt (Isothermen a)-e)). Da diese charakteristisch für mesoporöse Materialien ist, kann davon ausgegangen werden, dass die mesoporöse Struktur des SBA-15 ebenfalls erhalten blieb. Das kontinuierliche Schrumpfen der Hystereseschleife (Isothermen a)-d)) deutet eine stete Verringerung des Porenvolumens an, was auf die Deponierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Calixaren in den Poren zurückgeführt werden kann. Die Porengrößenverteilung zeigt dabei, dass die Abscheidung einer Monolage  $\text{TiO}_2$  keinen Einfluss auf den BJH-Porendurchmesser hatte. Gleichzeitig nahm die spezifische Oberfläche von 688 auf 374  $\text{m}^2/\text{g}$  deutlich ab. Einen deutlichen Beitrag dazu leistete der Wegfall eines Großteils der Oberfläche der Mikroporen (Bestimmung nach der t-Plot-Methode). Vermutlich wurden diese bereits durch die Abscheidung einer Monolage  $\text{TiO}_2$  verschlossen und trugen somit nicht mehr zu der Gesamtoberfläche bei. Dieses Verhalten ist konsistent mit den Ergebnissen der FTIR-Spektroskopie an diesen Proben, die gezeigt haben, dass einige Si-OH Gruppen an der SBA-15-Oberfläche für den ALD-Präkursor  $\text{TiCl}_4$  nicht zugänglich waren.[25] Die Porositätsanalysen legen nahe, dass dies auf deren Konservierung in den verschlossenen Mikroporen zurückzuführen ist. Die Verringerung des Porendurchmessers um 0,6 nm von 5,1 auf 4,5 nm ist auf die Bindung von Calixaren an den Porenwänden zurückzuführen. Da vermutlich keine flächendeckende Schicht Calixaren vorlag, ist der berechnete Porendurchmesser von 4,5 nm als Mittelwert über die gesamte Porenlänge zu verstehen. Eine weitere Abnahme des Porendurchmessers um 0,6 nm auf 3,8 nm wurde durch die Abscheidung von 5 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verursacht. Sowohl die Anbindung von Calixaren als auch die Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trugen dazu bei, dass die spezifische Oberfläche weiter abnahm, und der Beitrag der Mikroporen wegfiel. Die Zersetzung des Calixarens zum Öffnen der Nanokavitäten trug dazu bei, die spezifische Oberfläche erneut zu erhöhen. Mögliche Gründe hierfür sind z.B. der Beitrag der Nanokavitäten zur gesamten Oberfläche sowie die teilweise Freilegung der durch Calixaren verschlossenen Mikroporen. Im Rahmen eines zusätzlichen Übersichtungsexperimentes konnte zuvor spektroskopisch und thermogravimetrisch gezeigt werden, dass Calixaren auf dem  $\text{TiO}_2$ -Untergrund kovalent gebunden blieb und Nanokavitäten nicht gebildet wurden, solange das Templat von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überschichtet war, da das Calixaren, bedeckt von einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, nicht durch Reaktion mit Ozon zersetzt werden kann.[25] Zu diesem Zweck wurden insgesamt 20 Zyklen ( $\sim 3$  nm)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf dem calixarenbeladenen SBA-15 abgeschieden. Dies sollte dazu führen, dass die Poren von SBA-15 komplett verschlossen werden, da diese einen BJH-Durchmesser von lediglich 4,5 nm aufwiesen und Calixaren innerhalb der nun mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Poren eingeschlossen wird. Bestätigt wurde dies durch das Verschwinden der Hystereseschleife in Abbildung 10 f). Die BJH-Porenanalyse lieferte aufgrund dessen ebenfalls keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die spezifische BET-Oberfläche dieser Probe betrug 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Poren des SBA-15 vollständig verschlossen waren. Aber auch Calixarenmoleküle auf der äußeren Oberfläche des SBA-15 sollten durch diese Behandlung von einer 1-2 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bedeckt werden. Gefolgt von der Ozonbehandlung zeigte die Auswertung der zugehörigen Sorptionsisotherme in Abbildung 10 g) (links) einen Anstieg der BET-Oberfläche auf 96  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dieses Verhalten ist bislang nicht im Detail verstanden, da der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film das Calixaren vollständig konservieren und auch die Ozonbehandlung bei 130 °C keine strukturelle Veränderung der SBA-15-Matrix verursachen sollte. Es ist denkbar, dass vor allem das Calixaren im Inneren der Poren durch deren vollständiges Verschließen vor der Reaktion mit Ozon geschützt war, Calixaren auf der äußeren Oberfläche des SBA-15 jedoch nicht in dem gleichen Maße. Gleichzeitig deutete die BJH-Porenanalyse in Abbildung 10 g) (rechts) eine zumindest teilweise Wiederherstellung der Porosität an – möglicherweise durch das Zersetzen von Calixarenmolekülen am Poreneingang. Eine Veränderung der  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturen wäre ebenfalls denkbar, wird jedoch bei Temperaturen um 130 °C aufgrund der hohen thermischen Stabilität dieser Materialien, die auch das Kalzinieren bei mehreren hundert Grad Celsius unbeschadet überstehen, nicht erwartet.[64] Da die Konservierung des Calixarens in diesem Übersichtungsexperiment erfolgreich demonstriert wurde, wurden keine weiteren Untersuchungen zur Klärung des Einflusses der Ozonbehandlung auf die Porosität des Materials angestellt.



**Tabelle 3.** Oberflächen- und Porositätsdaten des modifizierten SBA-15 im Vergleich zu unbehandeltem SBA-15.

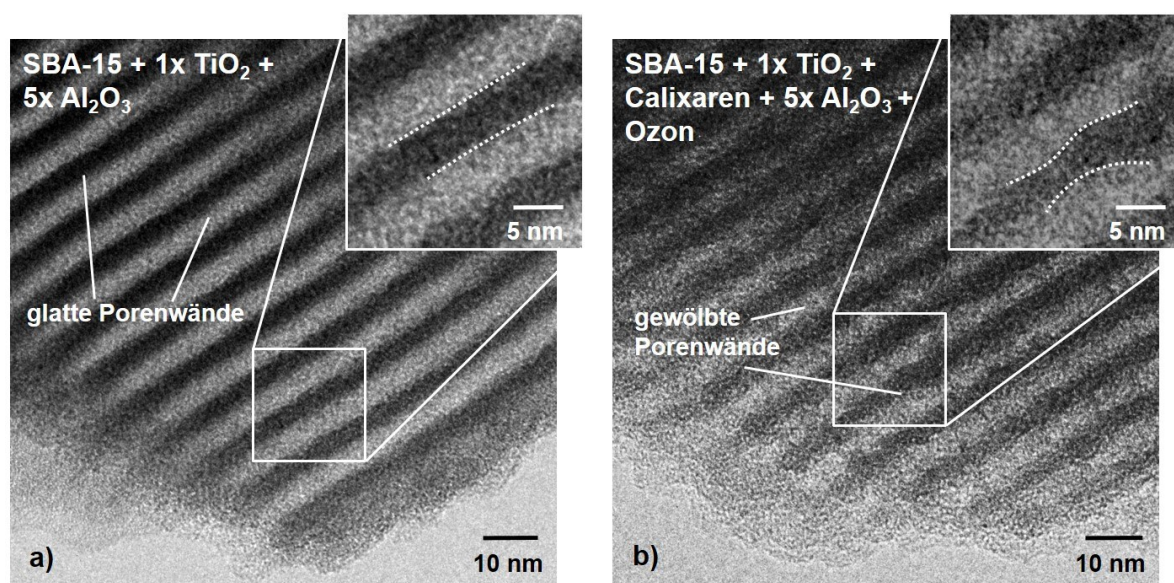
Probe	S <sub>total</sub> [m <sup>2</sup> /g] <sup>a</sup>	S <sub>mikro</sub> [m <sup>2</sup> /g] <sup>b</sup>	D <sub>p</sub> [nm] <sup>c</sup>	V <sub>total</sub> [cm <sup>3</sup> /g] <sup>d</sup>
SBA-15	688,0	226,9	5,1	0,7
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub>	374,1	58,3	5,1	0,5
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren	249,5	-	4,5	0,4
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144,9	-	3,8	0,2
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ozon	415,9	138,4	3,8	0,3
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 20x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0	-	-	-
SBA-15 + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 20x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ozon	96,2	-	3,8	0,2

<sup>a</sup> gesamte BET-Oberfläche<sup>b</sup> Mikroporenoberfläche<sup>c</sup> Porendurchmesser bestimmt aus der Desorptionsisotherme nach dem BJH-Modell<sup>d</sup> gesamtes Porenvolumen

Die zuvor angewendeten Analysemethoden ermöglichen ein detailliertes Verständnis des Entstehungsprozesses von Nanokavitäten auf SBA-15, basierend auf dem Nachweis der kovalenten und reversiblen Templatanbindung (FTIR, UV-Vis, TGA), definierter ALD-Schichten (XPS) und Porosität (N<sub>2</sub>-Physisorption).[25] Vervollständigt wird die Studie durch die bildgebende hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM). Zu diesem Zweck wurden zwei Proben untersucht und deren Porenwandstruktur miteinander verglichen. In Abbildung 11 sind die TEM-Bilder einer Probe SBA-15 a) ohne und b) mit Nanokavitäten dargestellt. Beide Proben wurden, abgesehen von der Beladung mit Calixaren im Falle der Probe mit Nanokavitäten, identisch behandelt. Die Probe

ohne Nanokavitäten wird im Folgenden der Einfachheit halber als „Referenzprobe“ bezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Porenwände der Referenzprobe in Abbildung 11 a) sehr glatt sind. Im Gegensatz dazu weisen die Porenwände des mit Nanokavitäten modifizierten SBA-15 in Abbildung 11 b) eine erhöhte Rauheit auf. Die vergrößerte Darstellung des markierten Bereiches weist eine deutliche Strukturierung der Porenwand in Form von Wölbungen auf. Eine derartige Oberflächentextur ist bei der Referenzprobe auch bei Vergrößerung nicht zu erkennen. Basierend auf diesen und den vorangegangenen spektroskopischen Untersuchungen, ist die Zuordnung der Wölbungen als Nanokavitäten naheliegend. Es fällt jedoch auf, dass die abgebildeten Strukturen etwas größer ausfallen als die erwarteten Nanokavitäten – 5 nm vs. 1-2 nm. Bedingt durch das begrenzte Auflösungsvermögen des TEM und den schlechten Kontrast zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist es schwierig einzelne Nanokavitäten nachzuweisen. Größere Strukturen, wie sie in Abbildung 11 b) dargestellt sind, könnten durch die Agglomeration mehrerer Calixarenmoleküle an der Oberfläche und somit größere Kavitäten erklärt werden. Die Bildung größerer Kavitäten, die aufgrund der Agglomeration von Templatmolekülen entstehen können, ist für die Synthese definierter Nanokavitäten einheitlicher Größe jedoch unerwünscht, da die Agglomeration unkontrolliert verläuft. Über das Ausmaß der Agglomeration kann an dieser Stelle jedoch keine definitive Aussage getroffen werden, da hierfür abbildende Methoden mit höherer Auflösung und besserem Kontrast notwendig sind. Zur Klärung der Frage, ob Calixaren überwiegend in isolierter oder agglomerierter Form auf der Oberfläche vorliegt, wird in Kapitel 4.2.2 anhand von Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope, AFM) beigetragen.

Weiterhin lässt sich anhand der TEM-Bilder der Porendurchmesser bestimmen. Dieser liegt für beide hier untersuchten Proben bei etwa 5 nm und ist somit vergleichbar zu dem nach dem BJH-Modell ermittelten Porendurchmesser (siehe Tabelle 3).

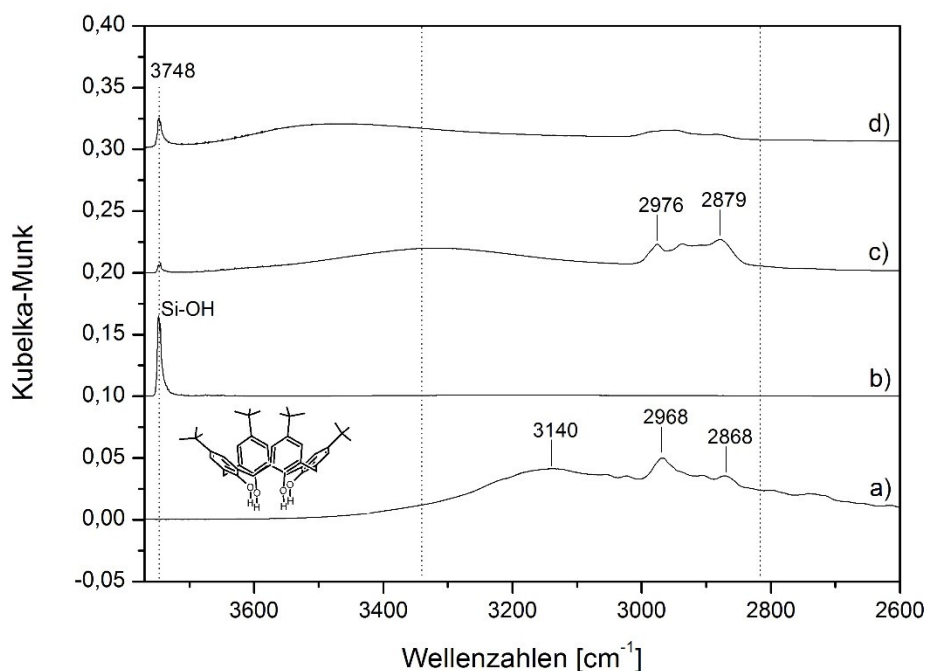


**Abbildung 11.** Hochauflösende TEM-Bilder von a) SBA-15 + 1x  $\text{TiO}_2$  + 5x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit glatten Porenwänden und b) SBA-15 + 1x  $\text{TiO}_2$  + Calixaren + 5x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Ozon mit gewölbten Porenwänden, die die Gegenwart von Nanokavitäten in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgrund der Maskierung mit Calixaren anzeigen. Der markierte Bereich ist jeweils in der oberen rechten Ecke vergrößert dargestellt. Die gepunkteten Linien in dieser Darstellung zeichnen das Profil der Porenwand zum besseren Verständnis nach.

Nachdem die Synthese von Nanokavitäten zunächst auf  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 als Modellsystem im Detail untersucht wurde, soll der Prozess auf andere Substrate übertragen werden. Unter anderem stellen ionenspurgeätzte Polymermembranen, bestehend z.B. aus Polycarbonat (PC) oder Polyethylenterephthalat (PET), interessante Wirtsmaterialien für weiterführende Porenmodifikationen, wie etwa Nanokavitäten, dar (siehe Kapitel 4.2.3). Problematisch ist hierbei jedoch, dass höhere Temperaturen irreversible plastische Verformungen und somit eine Zerstörung der geordneten Porenstruktur verursachen können. Daher wird im Folgenden gezeigt, dass die Temperatur aller für die Synthese von Nanokavitäten notwendiger Prozessschritte auf 60 °C reduziert werden kann, um dieses Verfahren auch für Polymermembranen zugänglich zu machen, ohne diese durch temperaturbedingte plastische Verformungen zu beschädigen. Zu diesem Zweck wurde SBA-15 bei 60 °C mit einer



Monolage TiO<sub>2</sub> beschichtet (SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub>) und Calixaren durch Erwärmen unter Rückfluss in Toluol auf der Oberfläche verankert (SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren), welches anschließend durch Behandlung mit ozonhaltiger Luft zersetzt wurde (SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + Ozon). Die FTIR-Spektren aller drei Proben sowie des reinen Calixarens sind in Abbildung 12 dargestellt. Die Intensität des Spektrums von Calixaren wurde dabei der Intensität der anderen Spektren angepasst.



**Abbildung 12.** FTIR-Spektren in diffuser Reflexion von a) *p-tert*-Butylcalix[4]aren, b) SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub>, c) SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren und d) SBA-15 + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + Ozon. Alle Behandlungsschritte wurden bei 60 °C durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind die Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt.

Das IR-Spektrum a) von reinem Calixaren weist Banden im Bereich zwischen 3300 und 2800 cm<sup>-1</sup> auf. Diese wurden von Furer *et al.* mittels DFT-Rechnungen den einzelnen Schwingungen des Calixarenmoleküls zugeordnet. Die breite Bande um 3140 cm<sup>-1</sup> wird demnach den OH-Schwingungen des kristallinen Calixarens zugeordnet. Die Bande bei 2968 cm<sup>-1</sup> sowie eine Schulter bei 2941 cm<sup>-1</sup> entstehen durch asymmetrische Methyl- (-CH<sub>3</sub>) und Methylengruppenstretschwingungen (-CH<sub>2</sub>-). Die Banden bei 2906 und 2868 cm<sup>-1</sup> werden den entsprechenden symmetrischen Schwingungen dieser Gruppen zugeordnet.[103] Durch die Abscheidung einer Lage TiO<sub>2</sub> wurde die anschließende Bindung des Calixarens ermöglicht. Spektrum b) zeigt die Präsenz einer Bande bei 3748 cm<sup>-1</sup>, die den Si-OH-Schwingungen des SBA-15 zugeordnet werden kann. Daraus ließe sich ableiten, dass nicht die gesamte Oberfläche des SBA-15 mit TiO<sub>2</sub> bedeckt ist, also keine vollständige Monolage abgeschieden werden konnte. Dieses Verhalten wurde zuvor auch für die Abscheidung von TiO<sub>2</sub> auf SBA-15 bei 120 °C beobachtet.[25] Daher ist die unvollständig ablaufende Reaktion nicht auf einen Mangel an thermischer Energie aufgrund der Abscheidung bei 60 °C zurückzuführen. Stattdessen wird vermutet, dass einige Si-OH-Gruppen innerhalb der Mikroporen des SBA-15 eingeschlossen wurden und somit nicht für den Präkursor TiCl<sub>4</sub> zugänglich waren (s.o.). Porositätsanalysen mittels N<sub>2</sub>-Physisorption (Tabelle 3) bestätigten diese Vermutung, da die Oberfläche der Mikroporen bereits durch die Abscheidung einer Lage TiO<sub>2</sub> um etwa 75 % reduziert wurde. Durch anschließendes Erwärmen unter Rückfluss in einem Gemisch aus Calixaren und Toluol veränderte sich das Spektrum deutlich. Einerseits entstanden neue Banden zwischen 3100 und 2800 cm<sup>-1</sup>, andererseits nahm die Intensität der Si-OH-Schwingungen bei 3748 cm<sup>-1</sup> merklich ab. Die Ursache für Letzteres könnte hierbei die fortschreitende Dehydratisierung in den Mikroporen sein. Dabei kondensieren die Si-OH-Gruppen unter Wasserabspaltung

während des Erwärms in Toluol. Die Entstehung neuer Banden im Bereich zwischen 3100 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  zeigt die erfolgreiche Bindung des Calixarens an der Oberfläche an. Im Vergleich mit Spektrum a) ist ersichtlich, dass die Positionen der Banden des kristallinen Calixarens gut mit denen des gebundenen übereinstimmen. Asymmetrische und symmetrische  $-\text{CH}_3$ - und symmetrische  $-\text{CH}_2$ -Streckschwingungen werden um 8, 3 und 9  $\text{cm}^{-1}$  nach 2976, 2909 und 2879  $\text{cm}^{-1}$  blauverschoben, wohingegen asymmetrische  $-\text{CH}_2$ -Streckschwingungen um 4  $\text{cm}^{-1}$  nach 2937  $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben werden. Die Verschiebung dieser Banden sowie das Verschwinden der OH-Bande des kristallinen Calixarens bei 3140  $\text{cm}^{-1}$  sind Indikatoren für die erfolgreiche kovalente Anbindung der Calixarmoleküle auf der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -SBA-15. Zudem wurde im Versuch beobachtet, dass  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 durch das Erwärmen in dem Gemisch aus Calixaren und Toluol gelb gefärbt wurde. Diese Färbung entsteht aufgrund der Anregung des Elektronentransfers aus den Pi-Orbitalen der aromatischen Ringsysteme der Calixarenmoleküle in die d-Orbitale des Titans durch Lichtabsorption und zeigt somit die erfolgreiche Ausbildung einer kovalenten Ti-O-C-Bindung an.[25, 77, 104] Weiterhin zeigt Spektrum c), im Vergleich zum reinen Calixaren (Spektrum a)), eine deutliche Abnahme der Intensität der asymmetrischen  $-\text{CH}_3$ -Streckschwingungen um 2970  $\text{cm}^{-1}$ . Da nicht davon ausgegangen wird, dass die Anzahl der Methylgruppen durch die Bindung des Calixarens auf der Oberfläche des SBA-15 verringert wird, ist diese Beobachtung höchst unerwartet. Möglicherweise führen jedoch räumliche und geometrische Einschränkungen aufgrund des geringen Porendurchmessers von SBA-15 (Confinementeffekte) dazu, dass einige Schwingungen der sterisch ausladenden *tert*-Butylgruppen des Calixarens behindert werden, wodurch deren Intensität im IR-Spektrum verringert wird. Durch anschließende Behandlung mit ozonhaltiger Luft wurde Calixaren erfolgreich zersetzt (Spektrum d)). Lediglich schwache Signale, ohne das charakteristische Calixarenprofil, werden im Bereich zwischen 3000 und 2800  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Diese entstehen vermutlich durch CH-Schwingungen kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen, die als Rückstände von nicht vollständig zersetztem Calixaren auf der Oberfläche verbleiben. Aus den Ergebnissen der IR-Spektroskopie in Abbildung 12 kann somit abgeleitet werden, dass auch bei einer Reduzierung der Temperatur auf 60 °C genügend thermische Energie bereitgestellt wird, um i) eine Lage  $\text{TiO}_2$  mittels ALD abzuscheiden, ii) Calixaren kovalent auf der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ -SBA-15 zu binden und iii) Calixaren durch Reaktion mit Ozon nahezu vollständig zu zersetzen, um die ursprüngliche  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zu regenerieren.

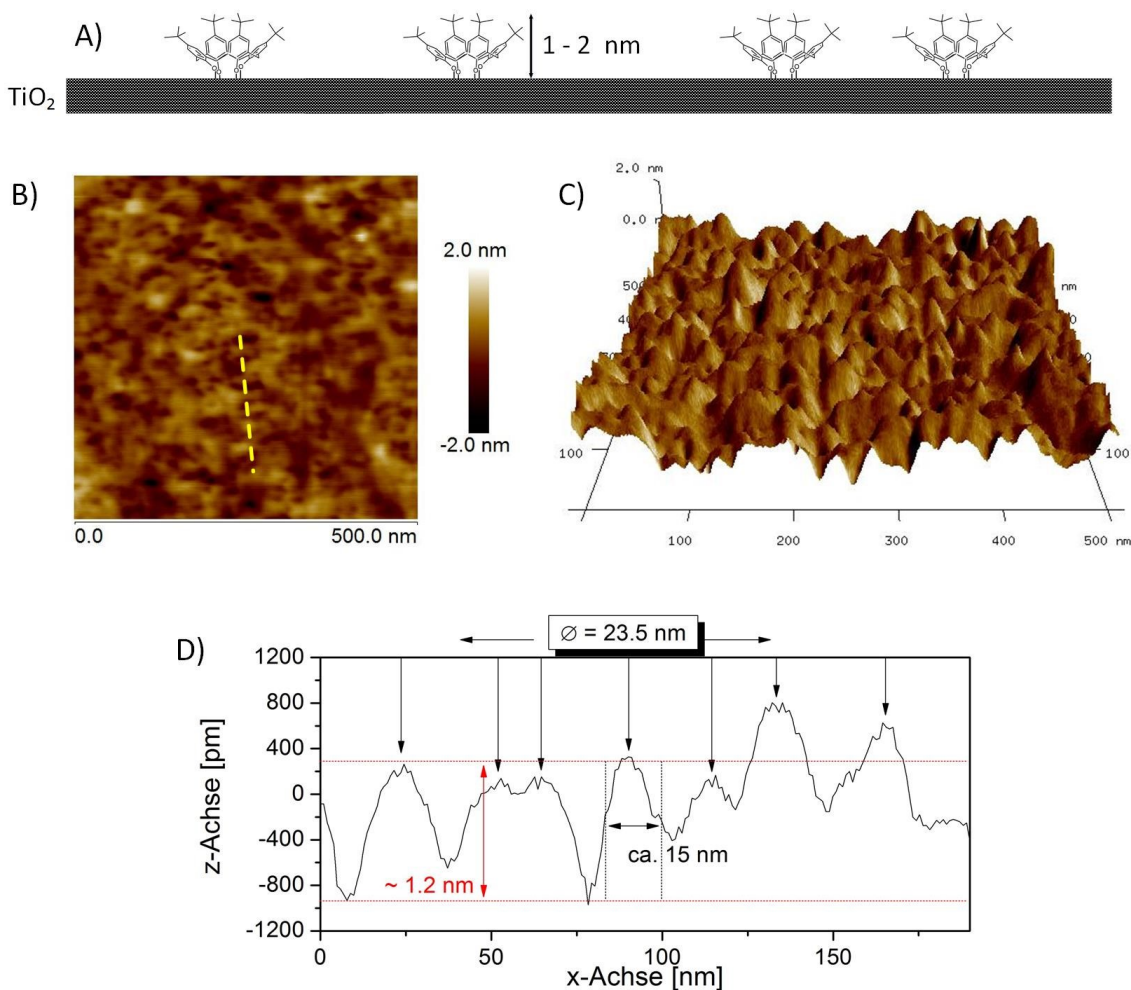
#### 4.2.2. Planare Si(100)-Wafer

Planare Si(100)-Wafer bestehen aus kristallinem Silizium, dessen Oberfläche entlang der 100-Ebene terminiert ist. Bedeckt wird die kristalline Phase bei den hier verwendeten Wafern von etwa 100 nm nativem SiO<sub>2</sub>. Aufgrund von Si-OH-Gruppen bieten diese Wafer ebenfalls Potential für unterschiedliche Modifikationen der Oberfläche. So wurden für diese Arbeit neben mesoporösem SBA-15 ebenfalls planare Si(100)-Wafer mit Nanokavitäten modifiziert. Planare Substrate können jedoch aufgrund ihrer geringen spezifischen Oberfläche im Vergleich zu porösen Materialien nur geringe Mengen disperser Beladungsmaterialien aufnehmen. Bedingt durch die oft nicht ausreichende Empfindlichkeit vieler Messgeräte eignen sie sich daher nur beschränkt zur Analyse von z.B. Oberflächenmodifikationen mittels Spektroskopie – in diesem Falle zur Untersuchung der Entstehung von Nanokavitäten mittels IR-, UV-Vis- oder XP-Spektroskopie. Jedoch bieten planare Si-Wafer ideale Voraussetzungen zum Studium von Oberflächenstrukturen mittels Rasterkraftmikroskopie. Dabei hängt das Auflösungsvermögen direkt von der Qualität des verwendeten Cantilevers ab. Der Durchmesser an dessen Spitze bestimmt die minimale Größe, die über Spitze-Oberfläche-Wechselwirkungen aufgelöst werden kann. In dieser Arbeit diente AFM primär der Erfassung der Oberflächentopografie zur Abbildung von Nanokavitäten auf entsprechend modifizierten Si-Wafern. Die Größe der abgebildeten Strukturen ist dabei als Faltung des Durchmessers der AFM-Spitze und der tatsächlichen Größe der Oberflächenstruktur zu verstehen. Dies ist bei der Auswertung der Topografien zur Abschätzung der Größe der Nanokavitäten unbedingt zu berücksichtigen. Je nach verwendetem Modus können auch mechanische Materialeigenschaften, wie z.B. die Elastizität einer Oberfläche, simultan zur Abbildung der Topografie bestimmt werden. Durch Verwenden des Peak Force Tapping Modus (siehe Kapitel 3) war es zusätzlich möglich, Adhäsionskräfte, die zwischen Cantilever und Substratoberfläche wirkten, zu quantifizieren. So wird im Folgenden gezeigt, dass eindeutig zwischen Templatmolekülen (Calixaren) und unbedeckter Oberfläche (TiO<sub>2</sub>) differenziert werden kann – einerseits durch die Erstellung eines Höhenprofils, andererseits durch die Auswertung der Adhäsionswechselwirkungen aufgrund unterschiedlicher chemischer Spezies auf der Oberfläche.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit mittels AFM vermessenen Si-Wafer. Insgesamt wurden für diesen Zweck drei Wafer modifiziert. Wafer 1 wurde mit TiO<sub>2</sub> beschichtet und Calixaren auf dessen Oberfläche verankert. Auf Wafer 2 wurde zusätzlich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgeschieden und das Calixaren durch Reaktion mit Ozon zersetzt. Entsprechend wird auf Wafer 2 die Bildung von Nanokavitäten erwartet. Wafer 3 diente als Referenzwafer und durchläuft die gleichen Behandlungsschritte wie Wafer 2, wurde jedoch in reinem Toluol ohne Calixaren gekocht. Somit soll gezeigt werden, dass die Bildung von Nanokavitäten ausschließlich auf die Anwendung von Calixaren als molekulares Templat zurückzuführen ist. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 13-16 dargestellt.

**Tabelle 4.** Übersicht über die auf den drei mit AFM untersuchten Si(100)-Wafern durchgeführten Behandlungsschritte. Um das Maß an Verunreinigungen auf der Oberfläche (nicht kovalent gebundenes Calixaren, Zersetzungsrückstände, Staub etc.) zu reduzieren, wurden die Wafer nach jedem Schritt für 30 min im Ultraschallbad in Toluol behandelt.

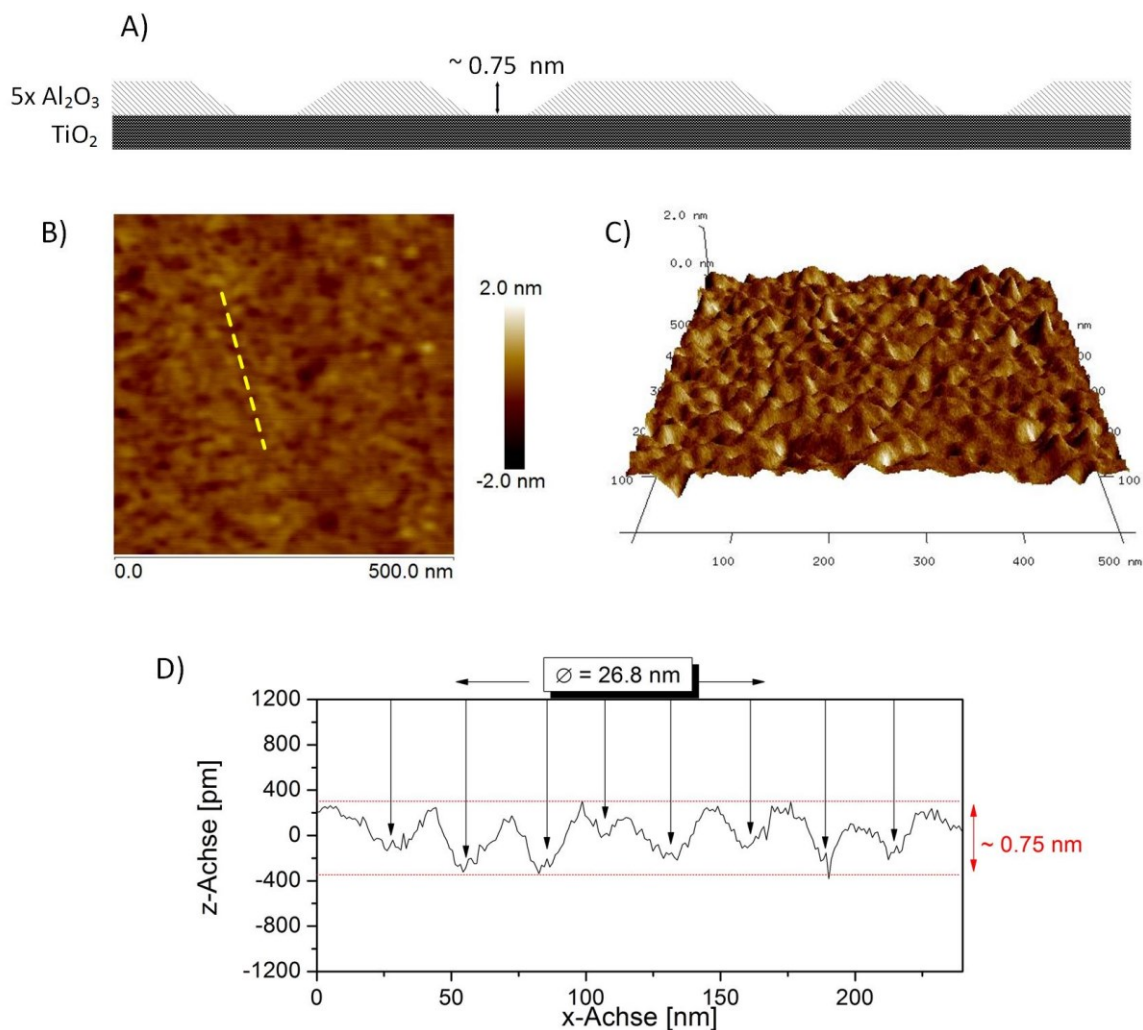
Prozessschritt	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3
TiO <sub>2</sub> -ALD (80x)	✓	✓	✓
Calixaren	✓	✓	✗
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ALD (5x)	✗	✓	✓
Ozon	✗	✓	✓



**Abbildung 13.** Unterschiedliche Darstellung der Topografie von Wafer 1: A) schematische Darstellung der mit Calixaren beladenen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, B) 2D AFM-Topografie, C) 3D AFM-Topografie, D) Höhengsnittprofil entlang der gestrichelten gelben Linie in B).

Abbildung 13 zeigt unterschiedliche Darstellungen der mittels AFM abgebildeten Topografie des mit Calixaren beladenen Wafers (Wafer 1). Schema A) verdeutlicht dabei die vermutete partielle Maskierung des  $\text{TiO}_2$  mit einzelnen, isolierten Calixarenmolekülen mit einer Größe von etwa 1-2 nm. Es wird erwartet, dass Calixaren durch Kondensation von OH-Gruppen kovalent an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bindet. Dementsprechend wird angenommen, dass die hydrophoben *tert*-Butylgruppen nach oben zeigen. In der 2-dimensionalen Darstellung B) wird die Gegenwart von Strukturen auf der Oberfläche deutlich. Dabei entsprechen helle Stellen einer Erhebung, wohingegen dunkle Stellen eine Vertiefung anzeigen. Die 3-dimensionale Darstellung C) verdeutlicht diese Strukturierung der Oberfläche. Die Rauheit (quadratischer Mittelwert, engl. root mean square, RMS) der Oberfläche betrug  $0,39 \pm 0,19 \text{ nm}$ . Entsprechend Schema A) können Vertiefungen dem unbeladenen  $\text{TiO}_2$ -Untergrund und Erhebungen Calixarenmolekülen auf der Oberfläche zugeordnet werden. Durch einen Schnitt entlang der gestrichelten gelben Linie in B) entsteht das in D) abgebildete Höhengsnittprofil. Darin zeigt sich deutlich, dass die Topografie entlang der x-Achse aus einer regelmäßig alternierenden Abfolge von Erhebungen und Vertiefungen besteht. Sowohl die Ausdehnung in x-, als auch die in z-Richtung, ist für alle Erhebungen nahezu identisch. Deren scheinbare Höhe von etwa 1,2 nm (gestrichelte rote Linien) stimmt gut mit der erwarteten Höhe eines Calixarenmoleküls (1-2 nm) überein. Die laterale Ausdehnung beträgt hingegen etwa 15 nm. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Größe der abgebildeten Erhebungen einer Faltung von AFM-Spitze und Oberflächenspezies entspricht. Wird der Durchmesser an der Spitze des Cantilevers mit etwa 10 nm abgeschätzt, passt die laterale Ausdehnung der beobachteten Erhebungen gut zu der Größe eines Calixarenmoleküls (1-2 nm).

Die Größenabschätzung der detektierten Oberflächenspezies mittels AFM legt daher die monomolekulare Dispersion einzelner, isoliert vorliegender Calixarenmoleküle auf der Oberfläche des Wafers, in Analogie zu Schema A), nahe. Agglomeration des Calixarens wird nicht beobachtet, kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da sich die Auswertung nur auf einen Bruchteil ( $0,25 \mu\text{m}^2$ ) der gesamten Oberfläche des Wafers ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) bezieht. Der mittlere Abstand zwischen den Calixarenmolekülen (Mittelwert über die Distanz zwischen zwei Erhebungen, markiert durch die schwarzen Pfeile) beträgt  $23,5 \text{ nm}$ . Das theoretische Maximum für die Beladung mit Calixaren wird durch die Oberflächendichte der Ti-OH-Gruppen limitiert. Diese liegt für  $\text{TiO}_2$  typischerweise in der Größenordnung von  $4,8 \text{ OH/nm}^2$ . [92] Unter der Annahme, dass eine 4-fache Bindung über alle OH-Gruppen des Calixarens an die Oberfläche erfolgt, ist eine Monolage bei etwa  $1 \text{ Calixaren/nm}^2$  erreicht. Mit einem mittleren Calixaren-zu-Calixaren-Abstand von  $23,5 \text{ nm}$  liegt die hier gemessene Beladungsdichte weit unterhalb des theoretischen Maximums.



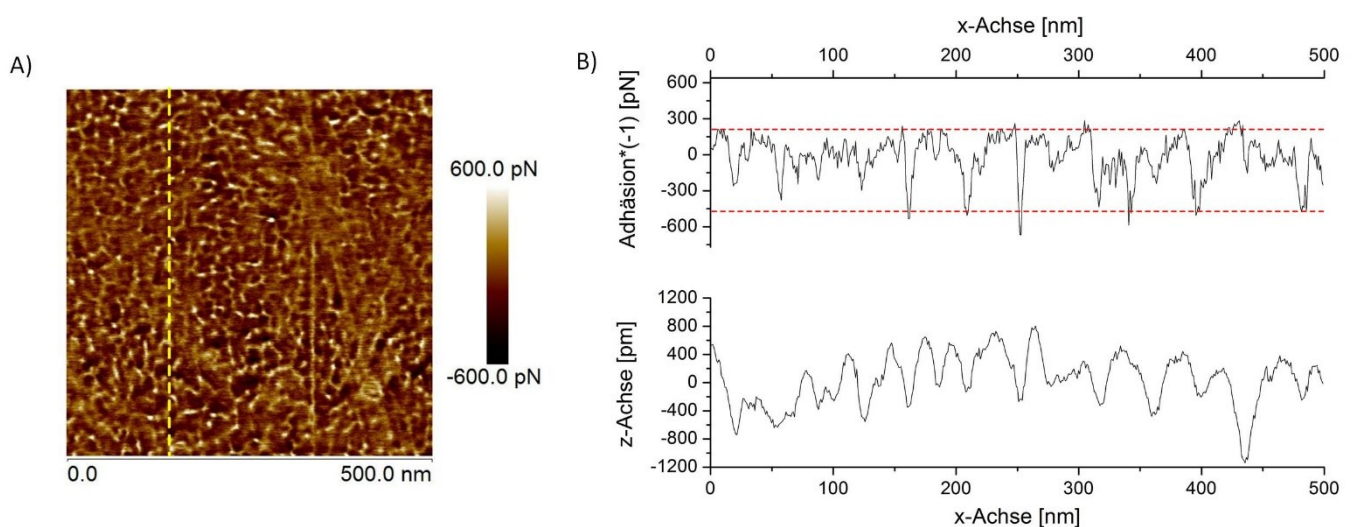
**Abbildung 14.** Unterschiedliche Darstellung der Topografie von Wafer 2: A) schematische Darstellung der mit Nanokavitäten strukturierten Oberfläche, B) 2D AFM-Topografie, C) 3D AFM-Topografie, D) Höhengchnittprofil entlang der gestrichelten gelben Linie in B).

Abbildung 14 zeigt unterschiedliche Darstellungen der mittels AFM abgebildeten Topografie des mit Nanokavitäten strukturierten Wafers (Wafer 2). Schema A) verdeutlicht dabei die erwartete Strukturierung der Oberfläche mit isolierten Nanokavitäten, deren Größe und Geometrie durch die Verwendung von Calixarenmolekülen als ALD-Templat (siehe Abbildung 13 A)) definiert wird. Durch die Abscheidung von 5 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bei einer Wachstumsrate von  $1,5 \text{ Å/Zyklus}$ , wird eine Höhe der einzelnen Nanokavitäten von  $0,75 \text{ nm}$  prognostiziert. [25] Die 2-dimensionale Darstellung B) weist wie auch in Abbildung 13 B) ebenfalls Erhebungen (helle Stellen) und



Vertiefungen (dunkle Stellen) auf. Jedoch ist die Darstellung der mit Nanokavitäten strukturierten Oberfläche bei gleicher Skalierung insgesamt dunkler, was eine Reduzierung der Höhe der Strukturen vermuten lässt. Dies wird anhand der 3-dimensionalen Darstellung C) verdeutlicht. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Abbildung 13 C) wird auch hier die gleiche Skalierung verwendet. Dementsprechend lieferte die Bestimmung der Rauheit der Oberfläche von Wafer 2 einen Wert von  $0,20 \pm 0,14$  nm, was in etwa einer Halbierung gegenüber der von Wafer 1 entspricht. Eine detaillierte Analyse der Strukturen auf Wafer 2 wird anhand des Höhenschnittprofils D) durchgeführt. In Analogie zum Höhenschnittprofil von Wafer 1 besteht auch das Höhenschnittprofil für Wafer 2 entlang der x-Achse aus einer regelmäßigen Abfolge von Erhebungen und Vertiefungen. Die Ausdehnungen in x-, als auch die in z-Richtung sind auch hier für alle Erhebungen nahezu identisch. Die unterschiedliche Höhe der Erhebungen in beiden Abbildungen wird durch deren Ursprung begründet. Während Erhebungen in Abbildung 13 (Wafer 1) als Calixarenmoleküle interpretiert werden, wird erwartet, dass sie in Abbildung 14 (Wafer 2) die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wand anzeigen. Vertiefungen entsprechen in beiden Fällen dem  $\text{TiO}_2$ -Untergrund. Die scheinbare Höhe der detektierten Erhebungen in Abbildung 13 D) (Wafer 1) stimmt mit 1,2 nm gut mit der Höhe eines Calixarenmoleküls überein (s.o.), wohingegen die scheinbare Höhe der Erhebungen in Abbildung 14 D) (Wafer 2) etwa 0,75 nm beträgt (gestrichelte rote Linien) und somit perfekt mit der erwarteten Höhe der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wand (tiefe der Nanokavitäten) übereinstimmt. Der mittlere Kavität-zu-Kavität-Abstand von 26,8 nm (Mittelwert über die Distanz zwischen zwei Vertiefungen, markiert durch die schwarzen Pfeile) stimmt gut mit dem mittleren Calixaren-zu-Calixaren-Abstand von 23,5 nm (siehe Abbildung 13 D)) überein. Zur Abschätzung der Größe der einzelnen Nanokavitäten muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Strukturen in den AFM-Topografien verzerrt dargestellt werden, da die AFM-Spitze um etwa eine Größenordnung größer ist als die Nanokavitäten ( $\sim 10$  nm vs.  $\sim 1$  nm).

Zur Unterstützung dieser Interpretationen wurde die Oberflächenstrukturierung hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften analysiert. Abbildung 9 zeigt die vermutete Orientierung der Calixarenmoleküle auf der Substratoberfläche an. Demnach bindet Calixaren durch Kondensation von OH-Gruppen kovalent an  $\text{TiO}_2$  und richtet die ausladenden hydrophoben *tert*-Butylgruppen nach oben. Somit entsteht durch die partielle Maskierung der Oberfläche des Wafers mit Calixaren ein Muster aus hydrophilen ( $\text{TiO}_2$ ) und hydrophoben (Calixaren) Domänen. Für Wafer 1 (calixarenbeladen) sollte dies mithilfe des AFM Peak Force Tapping Modus, der eine Quantifizierung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Oberfläche erlaubt, näher untersucht werden. Basierend auf einer hydrophilen  $\text{SiO}_2$ -AFM-Spitze wurden unterschiedliche Adhäsionskräfte je nach Oberflächendomäne erwartet. Für Wafer 1 mit einer erwarteten Oberflächenstrukturierung entsprechend Abbildung 13 A) wurden zwei unterschiedliche Typen von Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Waferoberfläche vorhergesagt: i) attraktive hydrophil/hydrophil-Wechselwirkungen (Spitze/ $\text{TiO}_2$ ) und ii) repulsive hydrophil/hydrophob-Wechselwirkungen (Spitze/Calixaren). Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

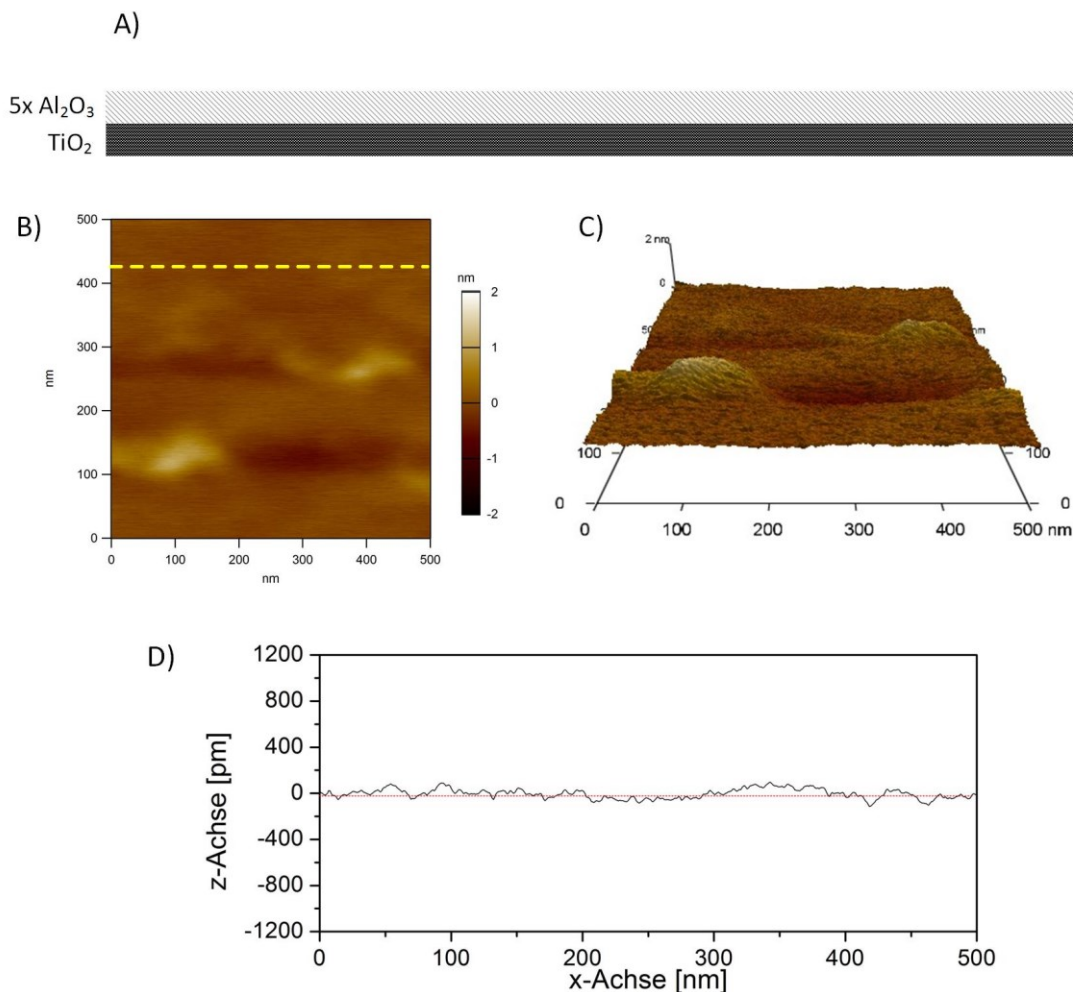


**Abbildung 15.** Darstellung der Spitze-Oberfläche-Adhäsionskräfte in pN von Wafer 1 (AFM Peak Force Tapping Modus): A) 2D-Adhäsionstopografie, B) Vergleich von Höhenschnittprofil und Adhäsionsschnittprofil multipliziert mit -1 entlang der gestrichelten gelben Linie in A).

Die 2-dimensionale Adhäsionstopografie ist in A) dargestellt. Da die Aufnahme von Oberflächen- und Adhäsionstopografie simultan verläuft, wurden Abbildung 13 B) (Topografie) und Abbildung 15 A) (Adhäsion) von exakt dem gleichen Abschnitt der Waferoberfläche (Wafer 1) erstellt. Somit ist die Vergleichbarkeit beider Darstellungen gewährleistet. Beim direkten Vergleich beider Darstellungen fällt der invertierte Hell-Dunkel-Kontrast auf. Da sich Calixarenmoleküle als Erhöhungen von der Oberfläche abheben, gleichzeitig aber hydrophob sind, stoßen sie die hydrophile AFM-Spitze ab, weshalb diese in der Adhäsionstopografie als Vertiefungen (dunkle Flecken) erscheinen. Hydrophile  $\text{TiO}_2$ -Domänen hingegen erscheinen in der Oberflächentopografie als Vertiefungen, werden in der Adhäsionstopografie jedoch aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen als Erhebungen (helle Flecken) wahrgenommen. Daher erscheinen helle Regionen der Oberflächentopografie in der Adhäsionstopografie dunkel und umgekehrt. Entlang der gelben gestrichelten Linie in Abbildung 15 A) wurde für beide Topografien ein Schnittprofil erstellt. Beide werden in Abbildung 15 B) miteinander verglichen. Um eine einheitliche Darstellung zur besseren Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurde das Schnittprofil der Adhäsion mit -1 multipliziert. Entsprechend Schema A) in Abbildung 13 entsprechen anschließend Erhebungen in beiden Fällen Calixarenmolekülen, wohingegen Vertiefungen die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche repräsentieren. In dieser Darstellung wird die Überlappung von Maxima und Minima beider Schnittprofile deutlich und unterstützt somit die vorangehenden Interpretationen der Wafertopografien zur Aufklärung des Prozesses zur Synthese von Nanokavitäten. Gleichzeitig kann bestätigt werden, dass die scheinbare Größe der detektierten Oberflächenstrukturen, unter der Berücksichtigung von Größenverhältnissen von AFM-Spitze und Calixarenmolekülen, gut mit der erwarteten Größe isolierter Calixarenmoleküle übereinstimmt (s.o.). Basierend auf den AFM-Daten für Spitze-Oberfläche-Wechselwirkungen konnten weiterhin die Adhäsionskräfte für Calixaren als 0 pN und die für  $\text{TiO}_2$  als etwa 450 pN berechnet werden. Unter Berücksichtigung mehrerer Ti-OH-Spezies, die aufgrund der Größe der AFM-Spitze gleichzeitig mit dieser wechselwirken können, erscheinen 450 pN schlüssig, da Williams *et al.* die Adhäsionskraft für eine Wasserstoffbrückenbindung (OH-OH) mit  $181 \pm 35$  pN quantifiziert haben.[105]

Die AFM-Analysen bestätigten somit, dass die Bildung von Nanokavitäten tatsächlich nach dem in Abbildung 9 vorgeschlagenen Mechanismus verläuft. Dabei lag Calixaren in monomolekularer Form auf der Oberfläche vor und veränderte seine Position während der Abscheidung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wand nicht. Auch die thermische Nachbehandlung hatte keinen Einfluss auf Form und Verteilung der Nanokavitäten. Dementsprechend diente Calixaren als Templat einerseits zur definierten Formgebung der Nanokavitäten, bestimmte andererseits aber auch deren Oberflächendichte bzw. deren mittleren Abstand.

Um sicherzustellen, dass Nanokavitäten ausschließlich durch flächenselektive ALD mittels partieller Oberflächenmaskierung unter der Verwendung eines geeigneten Templates (hier *p-tert*-Butylcalix[4]aren) entstehen, wurde ebenfalls die Oberfläche eines Referenzwafers (Wafer 3) mit AFM untersucht. Eine schematische Darstellung der erwarteten Oberflächentextur, die 2- und 3-dimensionalen Topografiedarstellungen sowie ein Höhenschnittprofil sind in Abbildung 16 A)-D) gezeigt. Aufgrund der fehlenden Maskierung der Oberfläche mit Calixaren wurde erwartet, dass die abgeschiedenen ALD-Schichten ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) die Oberflächenstrukturierung der ursprünglichen, glatten Waferoberfläche widerspiegeln. Die 2- und 3-dimensionalen Darstellungen B) und C) zeigen deutlich, dass die Oberfläche, bis auf zwei größere Erhebungen, sehr glatt war. Die Rauheit der Oberfläche betrug  $0,19 \pm 0,17$  nm und ist somit nur unwesentlich geringer als die von Wafer 2 (Wafer mit Nanokavitäten). Die hohe Rauheit ist jedoch auf die zwei größeren Erhebungen zurückzuführen, die aus der ansonsten glatten Oberfläche emporragten. Deren laterale Ausdehnung von über 100 nm liegt jedoch weit außerhalb der Größenordnung für Nanokavitäten, weshalb diese vermutlich auf Unebenheiten der ursprünglichen Waferoberfläche zurückzuführen sind. D) zeigt das Höhenschnittprofil entlang der gelben gestrichelten Linie in B), wobei die Skalierung entsprechend der in Abbildung 13 D) und Abbildung 14 D) gewählt ist. Die Rauheit entlang des Schnittprofils beträgt 0,04 nm. Sie liegt somit deutlich unterhalb der der Wafer 1 und 2. Auch gibt es keine Anhaltspunkte für Nanokavitäten oder ähnliche Strukturen. Somit konnte festgestellt werden, dass Nanokavitäten das Resultat der erfolgreichen Templatanbindung auf der Substratoberfläche gefolgt von ALD und thermischer Nachbehandlung sind. Ohne die Anwendung eines Templates erfolgte keine Nanostrukturierung. Andererseits wurde durch die geringe Rauheit der Oberfläche von Wafer 3 die exzellente Konformität der mittels ALD abgeschiedenen Metalloxidschichten bestätigt.



**Abbildung 16.** Unterschiedliche Darstellung der Topografie von Wafer 3: A) schematische Darstellung der Oberfläche des Referenzwafers ohne Nanokavitäten, B) 2D AFM-Topografie, C) 3D AFM-Topografie, D) Höhenschnittprofil entlang der gestrichelten gelben Linie in B).

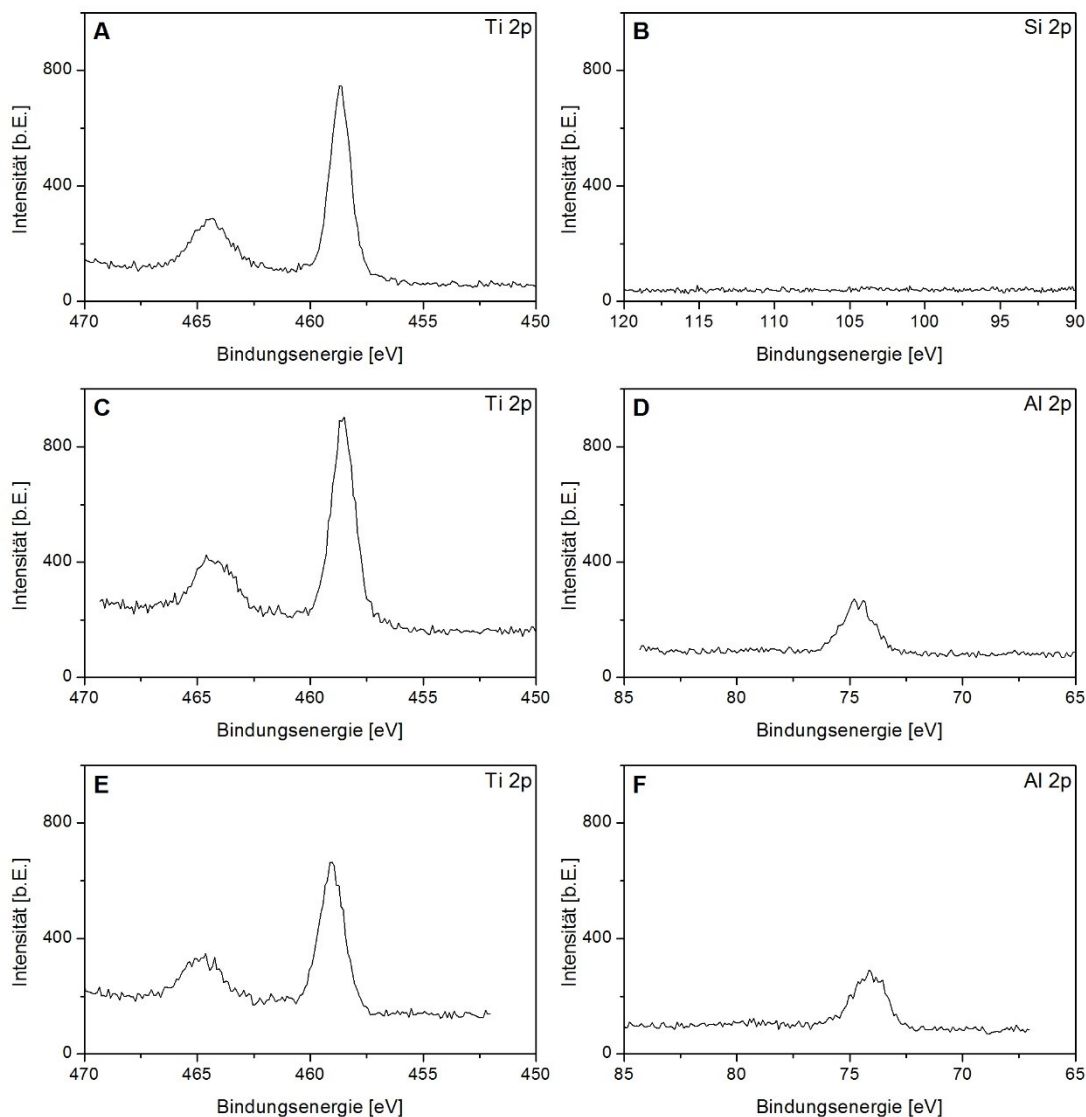
Chemische Analysen zur Synthese von Nanokavitäten auf Si-Wafern wurden mittels XP-Spektroskopie durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 17 dargestellt. Dabei wurden insgesamt drei Wafer spektroskopisch untersucht:

- I) Si-Wafer + 80x TiO<sub>2</sub>
- II) Si-Wafer + 80x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- III) Si-Wafer + 80x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ozon (Wafer 2)

Bedingt durch die geringe spezifische Oberfläche der Wafer war eine Quantifizierung des Calixarens mittels XPS nicht möglich. Die C 1s-Emissionen (hier nicht dargestellt) der aliphatischen, aromatischen und hydroxyliischen Kohlenstoffgruppen des Calixarens konnten aufgrund der zu geringen Intensitäten, welche von ubiquitärem Kohlenstoff überdeckt werden, nicht separat aufgelöst werden. Die Spektren A, C und E zeigen die Ti 2p-Emissionen der untersuchten Wafer. Die Positionen der Ti 2p<sub>3/2</sub>- und Ti 2p<sub>1/2</sub>-Emissionen bei 458,6 und 464,4 eV ( $\Delta BE = 5,8$  eV) bestätigen die Oxidationsstufe (+IV) für Titan.[106] Gleichzeitig werden in Spektrum B keine Si 2p-Emissionen beobachtet. Dies bestätigt die hohe Konformität der TiO<sub>2</sub>-Schicht und deren ausreichende Dicke, um detektierbare Emissionen des darunterliegenden SiO<sub>2</sub> vollständig zu unterdrücken. Bedingt durch die Abscheidung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wand zeigt Spektrum D Al<sup>3+</sup> 2p-Emissionen bei 74,2 eV.[106] Gleichzeitig änderten sich Intensität, Form und Position der Ti 2p-Emissionen nicht. Dies bestätigte die Integrität der TiO<sub>2</sub>-Schicht während der Folgeschritte (Deponierung von Calixaren, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung). Durch die thermische Nachbehandlung mit



Ozon blieb die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht unverändert (siehe Spektrum F). Weiterhin zeigt Spektrum E das nahezu unveränderte Fortbestehen der  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Lediglich eine geringe Abnahme der Intensität der Ti 2p-Emissionen wurde beobachtet, vermutlich aufgrund von natürlichen probenabhängigen Schwankungen.



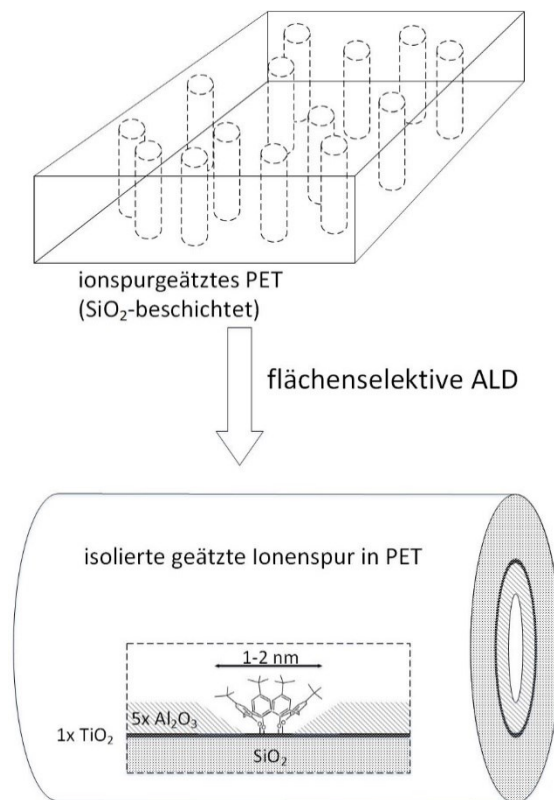
**Abbildung 17.** XP-Spektren, die während der Synthese von Nanokavitäten auf planaren Si(100)-Wafers aufgenommen wurden: A und B zeigen die Ti 2p- und Si 2p-Detailspektren eines Si-Wafers + 80x  $\text{TiO}_2$ , C und D die Ti 2p- und Al 2p-Detailspektren eines Si-Wafers + 80x  $\text{TiO}_2$  + Calixaren + 5x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und E und F die Ti 2p- und Al 2p-Detailspektren eines Si-Wafers + 80x  $\text{TiO}_2$  + Calixaren + 5x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Ozon.

### 4.2.3. Ionenspurgeätzte Nanokanäle in PET-Membranen

Ionenspurgeätzte Membranen werden hergestellt, indem z.B. Polymerfolien, typischerweise Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC) oder Polyimid, mit Schwerionen (z.B. Gold) hoher kinetischer Energie im Bereich von MeV bis GeV bestrahlt werden. Die hochenergetischen Ionen dissipieren ihre Energie entlang ihres Weges durch die Folie, wodurch sie Bindungsbrüche in den Polymerketten verursachen und abgebremst werden. Dabei hinterlassen sie eine Spur von etwa 5-10 nm Durchmesser im beschädigten Polymer. Jedoch verläuft die Zerstörung der Ketten unkontrolliert. Um definierte Poren zu erhalten, werden die Membranen anschließend geätzt. Da die durch die Bestrahlung beschädigten Polymerkettenenden eine höhere Reaktivität aufweisen als unbeschädigtes Polymer, werden diese dabei selektiv geätzt. Die Zunahme des Porendurchmessers ist proportional zur Ätzzeit. So sind Porendurchmesser von etwa 20 nm bis hin zu mehreren  $\mu\text{m}$  möglich. Durch symmetrisches oder asymmetrisches Ätzen kann weiterhin das Verhältnis der Ätzrate entlang der Pore zur radialen Ätzrate verändert werden, was u.a. die Formung zylindrischer, konischer, zigarrenförmiger und rhomboedrischer Porengeometrien erlaubt. Die Länge der Poren wird durch die Dicke der Membran vorgegeben. Weiterhin kann die Fluenz gezielt über den Ionenstrom kontrolliert werden. Diese kann von einer einzelnen Pore pro Membran bis hin zu einer Größenordnung von etwa  $10^9$  Poren/ $\text{cm}^2$  variiert werden.[72-74] Der Prozess des Ätzens von Ionenspuren in Polymerfolien ermöglicht somit die Herstellung einer parallelen Anordnung von Nanokanälen definierter Geometrie mit einheitlichem Porendurchmesser. Die Wände der Nanokanäle eignen sich anschließend hervorragend für weiterführende Funktionalisierungen, weshalb diese Membranen eine interessante Klasse an Wirtsmaterialien für eine Vielzahl von Anwendungen darstellen, für die definierte poröse Systeme benötigt werden. Beispiele hierfür sind u.a. in den Bereichen von Filtration, Katalyse und der Sensorik zu finden.[22, 31, 36, 107, 108] Aber auch für die Sequenzierung von DNA oder dem Nachahmen biologischer Prozesse, wie z.B. dem selektiven Transport von Ionen oder Molekülen durch Zellmembranen, bieten ionenspurgeätzte Membranen eine vielversprechende Grundlage.[31, 109, 110] Ferner können derartige Membranen als Opfertemplate verwendet werden, wie etwa zur Herstellung von Nanoröhren (engl. nanotube) oder Nanokegeln (engl. nanocone), die z.B. für Anwendungen in der Nanoelektronik, Biotechnologie und Photovoltaik von Interesse sind. Zur Herstellung solcher Negative der ursprünglichen Membranmatrix sind jedoch Beschichtungsmethoden wie ALD notwendig, die eine konforme Materialabscheidung entlang der gesamten Pore, auch bei großem Aspektverhältnis, ermöglichen. Über die erfolgreiche konforme Beschichtung von PC-Membranen mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mittels ALD wurde bereits von Spende *et al.* berichtet. So konnten auch 29  $\mu\text{m}$  lange  $\text{SiO}_2$ -Nanoröhren mit unterschiedlicher Wandstärke hergestellt werden.[31] Zusätzlich bietet ALD die Möglichkeit, den Porendurchmesser auf kontrollierte Art zu reduzieren. Somit können Porendurchmesser um 10 nm generiert werden, die durch das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Polymermembranen alleine nicht zugänglich sind. Solche Membranen mit extrem kleinen Poren sind von besonderem Interesse, um Wasser- und Ionentransportprozesse in eingeschränkten Geometrien (engl. Confinement) zu untersuchen.[22, 82, 111]

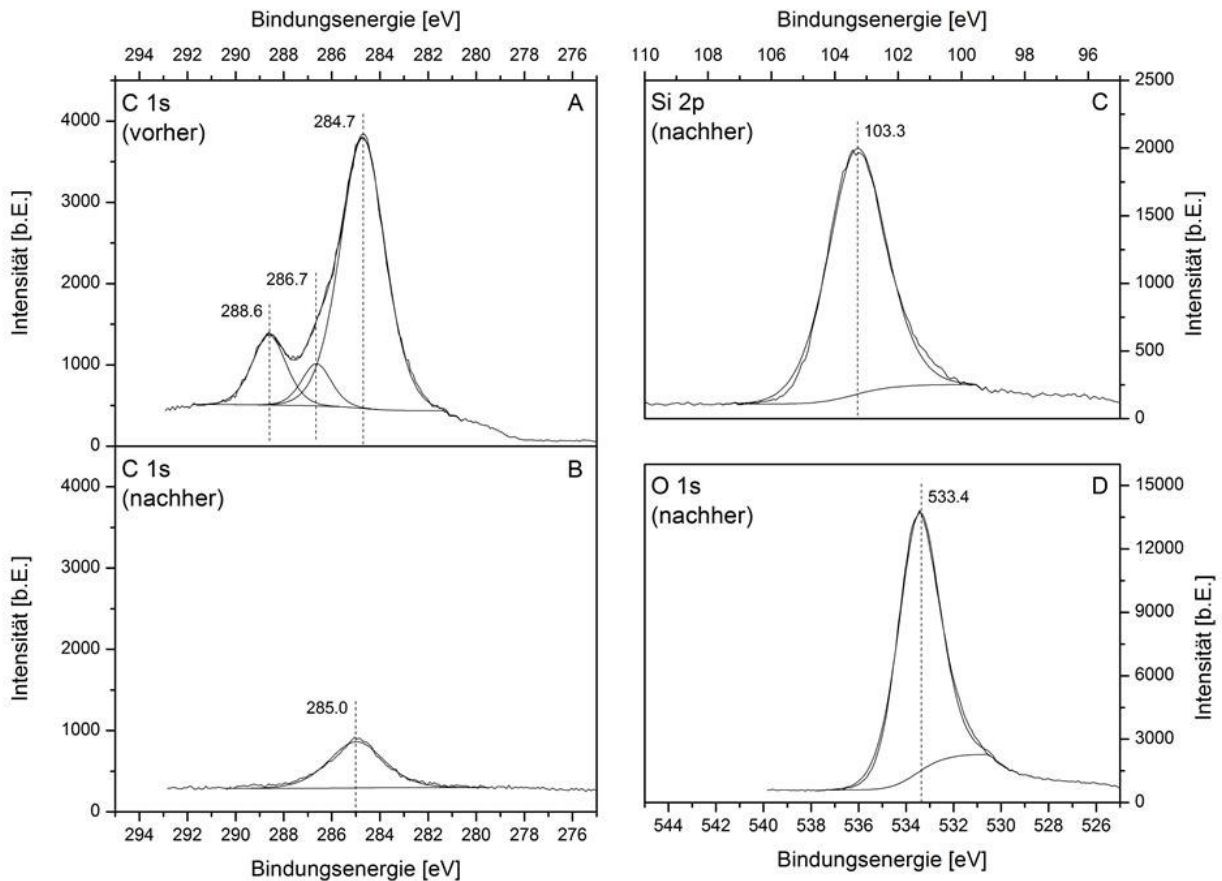
Neben der Reduzierung des Porendurchmessers bilden mittels ALD modifizierte Polymermembranen die Grundlage für weitere Modifizierungen, wie etwa der Anbindung organischer Moleküle oder zur Synthese von Nanokavitäten. Die Abscheidung einer Schicht von Metalloxiden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gewährleistet dabei die Terminierung der Oberfläche mit reaktiven Hydroxygruppen, ähnlich der von Zeoliten oder (porösem)  $\text{SiO}_2$ .

Im Folgenden wird die Nanostrukturierung der Porenwände von ionenspurgeätzten Membranen mit Nanokavitäten untersucht. PC-Membranen haben sich als Substrat für diesen Prozess jedoch als ungeeignet erwiesen, da sie löslich in Toluol sind. Aufgrund der höheren Stabilität gegenüber Toluol wurden daher PET-Membranen verwendet. Dabei wurde auf XPS zur chemischen Analyse und Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der hydrophilen Eigenschaften zurückgegriffen, wodurch die in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 gewonnenen Erkenntnisse über die Entstehung von Nanokavitäten ergänzt wurden. Aufgrund der thermischen Empfindlichkeit der Polymermembranen, wurden zur Vermeidung plastischer Verformungen und damit einhergehender Schäden der Membranmatrix alle Syntheseschritte bei 60 °C durchgeführt. Die erfolgreiche Reduzierung der Temperatur für die Synthese wurde bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Alle mit den PET-Membranen durchgeführten Behandlungsschritte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Eine schematische Darstellung der erwarteten nanolaminaren  $\text{SiO}_2|\text{TiO}_2|\text{Al}_2\text{O}_3$  Sandwichstruktur mit eingebetteten Calixarenmolekülen entlang der Porenwand ist in Abbildung 18 gegeben.



**Abbildung 18.** Schematische Darstellung der lateralen Strukturierung der Porenwand von ionenspurgeätzten PET-Membranen mit Nanokavitäten. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

Zunächst wurde die PET-Membran mit 10 nm  $\text{SiO}_2$  (56 ALD-Zyklen) beschichtet. Diese Schicht sollte einerseits die Polymermatrix stabilisieren, andererseits chemisch äquivalente Voraussetzungen der Oberfläche, wie in den Fällen von SBA-15 (Kapitel 4.2.1) und Si-Wafern (Kapitel 4.2.2), zur Synthese von Nanokavitäten gewährleisten. Die Konformität der  $\text{SiO}_2$ -Schicht wurde mittels XPS bestätigt. Obwohl XPS nur eine Informationstiefe von einigen Nanometern besitzt, wird aufgrund des Vermögens von ALD, auch Substrate mit großem Aspektverhältnis homogen und konform zu beschichten, davon ausgegangen, dass die mittels XPS gewonnen Einsichten die tatsächlichen Gegebenheiten im inneren der Poren widerspiegeln. Abbildung 19 zeigt eine Auswahl an XP C 1s-, Si 2p- und O 1s-Detailspektren einer unbehandelten (A) und einer mit 56 ALD-Zyklen  $\text{SiO}_2$ -beschichteten (B-D) PET-Membran. Spektrum A zeigt das C 1s Emissionsspektrum einer unbehandelten PET-Membran. Die charakteristischen Kohlenstoffsignale von PET liegen bei Bindungsenergien zwischen 284 und 289 eV. Dabei weisen aromatische  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffe ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) des PET-Makromoleküls eine Bindungsenergie von 284,7 eV auf. Aliphatische  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffe ( $-\text{CH}_2-$ ) liegen bei 286,7 eV und die Emissionen von Kohlenstoffatomen der Estergruppe ( $-\text{COO}-$ ) bei 288,6 eV. [112] Aus der Signalfäche konnte für Kohlenstoff eine Atomkonzentration von 71,6 at.-% berechnet werden. Die Konzentration an Sauerstoff lag bei 28,4 at.-% (siehe Tabelle 5). Aus den XP-Spektren nach anschließender Beschichtung ist die Konformität der  $\text{SiO}_2$ -Schicht ersichtlich. Spektrum B zeigt nur ein Signal bei 285,0 eV, welches von ubiquitärem Kohlenstoff verursacht wurde. Die charakteristische Signatur von PET ist vollständig verschwunden. Dementsprechend war die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht größer als die Informationstiefe des XPS. Zusätzlich wurden Emissionen aus den 2p-Orbitalen des  $\text{Si}^{4+}$  bei 103,3 eV und den 1s-Orbitalen des  $\text{O}^{2-}$  von  $\text{SiO}_2$  bei 533,4 eV beobachtet.[106] Die Konzentrationen von Silizium und Sauerstoff betrugen 32,0 und 57,7 at.-%. Damit liegt das O:Si-Verhältnis mit 1,8 knapp unterhalb des erwarteten stöchiometrischen Verhältnisses von 2. Ubiquitärer Kohlenstoff hatte einen Anteil von 10,3 at.-%. Die aus den XPS-Signalfächen ermittelte Zusammensetzung beider Membranoberflächen ist in Tabelle 5 aufgeführt.

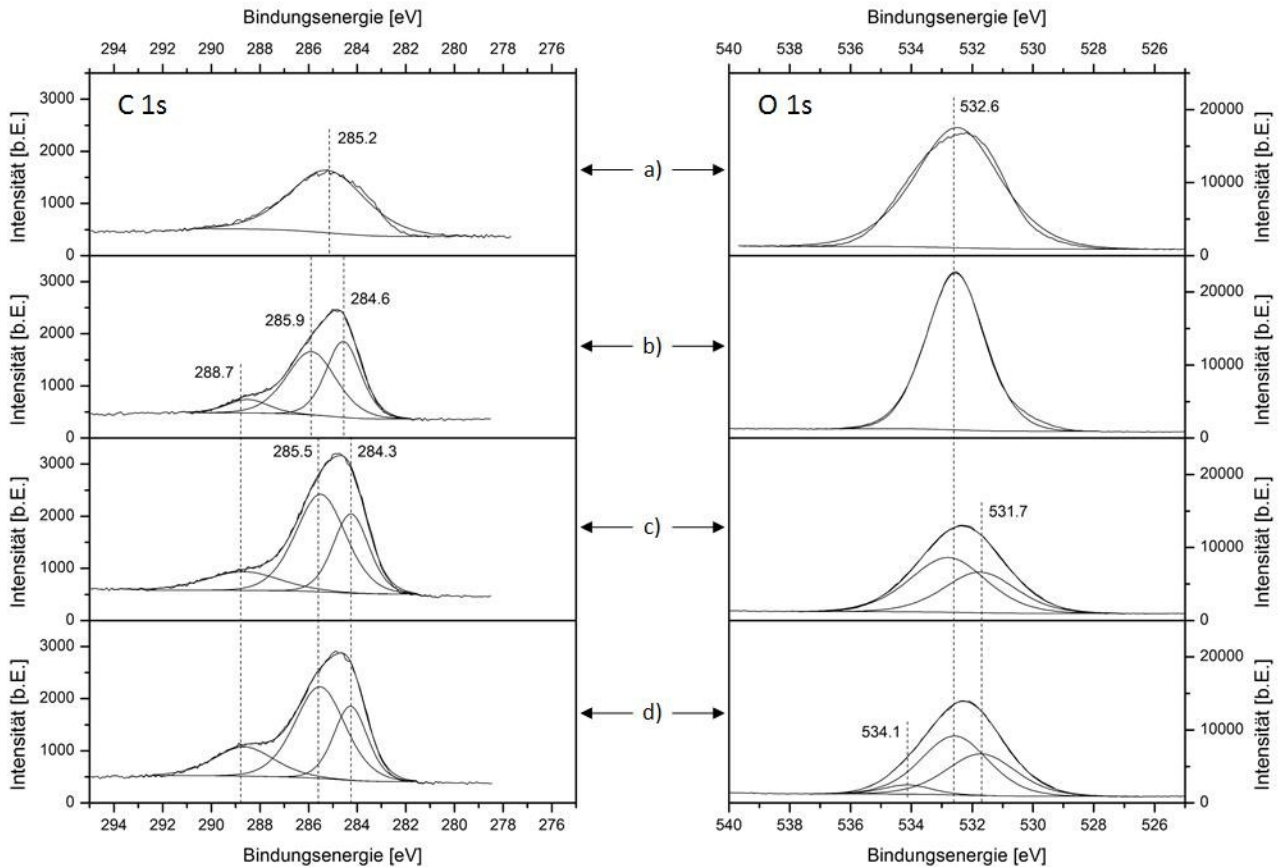


**Abbildung 19.** XP-Spektren einer unbehandelten (A) und einer mit 56 Zyklen SiO<sub>2</sub>-beschichteten (B-D) PET-Membran. Das Verschwinden der für PET charakteristischen C 1s-Signale in Spektrum B bestätigt die Konformität der SiO<sub>2</sub>-Schicht.

**Tabelle 5.** Übersicht über die mittels XPS ermittelte Oberflächenzusammensetzung einer unbehandelten und einer mit SiO<sub>2</sub> beschichteten PET-Membran.

	Si [at.-%]	C [at.-%]	O [at.-%]
PET	-	71,6	28,4
PET + 56x SiO <sub>2</sub>	32,0	10,3	57,7

Basierend auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde die Synthese von Nanokavitäten wie zuvor beschrieben durchgeführt. Chemische Veränderungen der Kohlenstoff- und Sauerstoffspezies an der Oberfläche werden anhand der in Abbildung 20 dargestellten XP-Spektren verdeutlicht. Die basierend darauf ermittelten Atomkonzentrationen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Gegenüber der SiO<sub>2</sub>-beschichteten PET-Membran wurde für die zusätzlich mit TiO<sub>2</sub> beschichtete Membran (Spektren a)) ein leicht erhöhter Kohlenstoffanteil von 13,6 at.-% gemessen. Dieser liegt jedoch im Bereich der durch ubiquitären Kohlenstoff verursachten Schwankungen. Das O:Si-Verhältnis lag mit 2,1 leicht oberhalb der Stöchiometrie. Da die Oberfläche 1,4 at.-% Titan aufwies, TiO<sub>2</sub>-zugehörige O 1s-Emissionen jedoch von dem um ein vielfaches intensiveren O 1s-Signal von SiO<sub>2</sub> überdeckt werden, ist die Stöchiometrie durch das O:(Si+Ti)-Verhältnis von 2,0 perfekt erfüllt.



**Abbildung 20.** C 1s- (links) und O 1s- (rechts) XP-Detailspektren inklusive Signalanpassung, die die einzelnen Phasen der Synthese von Nanokavitäten auf der Basis von SiO<sub>2</sub>-beschichteten ionenspurgeätzten PET-Membranen dokumentieren: a) PET + 56x SiO<sub>2</sub> + 1x TiO<sub>2</sub>, b) PET + 56x SiO<sub>2</sub> + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren, c) PET + 56x SiO<sub>2</sub> + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) PET + 56x SiO<sub>2</sub> + 1x TiO<sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ozon.

Durch die Beladung der Oberfläche mit Calixaren (Spektren b)) stieg die Konzentration von Kohlenstoff um etwa 6 at.-%. Gleichzeitig nahm die Konzentration von Sauerstoff leicht ab, während die Konzentrationen von Silizium und Titan nahezu unverändert blieb (siehe Tabelle 6). Mittels Signalanpassung konnten im C 1s-Emissionsspektrum drei unterschiedliche Kohlenstoffspezies mit Bindungsenergien von 284,6, 285,9 und 288,7 eV aufgelöst werden. Diese bestätigen eindeutig die Präsenz neuer Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche. Die Rotverschiebung des Intensitätsmaximums ist vermutlich auf sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringsysteme des Calixarens zurückzuführen.[106] Ein neues Signal bei 288,7 eV ließ die Gegenwart von Carbonaten (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), welche während des Erwärmens in Toluol entstehen könnten, vermuten.[106] Eine eindeutige Signalzuordnung zu den chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatomen des Calixarens ist aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der Membranen und der damit einhergehenden geringen Konzentration von Calixaren an dieser Stelle nicht möglich. Der Hauptanteil des detektierten Kohlenstoffes ist daher auf Verunreinigungen auf der Probe zurückzuführen. In der O 1s-Region konnten weiterhin nur Emissionen des SiO<sub>2</sub> detektiert werden. Gegenüber dem O 1s-Emissionsspektrum der mit SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> beschichteten Membran wurde eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite beobachtet. Möglicherweise führten Aufladungseffekte zu einer Signalverbreiterung im Spektrum dieser Probe. Auch im O 1s-Spektrum der mit Calixaren beladenen Membran entsprach das O:(Si+Ti)-Verhältnis mit 2,1 der Stöchiometrie. Durch die Abscheidung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wand (Spektren c)) stieg überraschenderweise die atomare Konzentration von Kohlenstoff um etwa 11 at.-% auf 30,1 at.-% an. Dieser Anstieg wurde überwiegend durch eine Intensitätszunahme des Signals bei 285,5 eV verursacht. Gleichzeitig erfuhren die Signale bei 284,6 und 285,9 eV eine leichte Rotverschiebung um 0,3 bzw. 0,4 eV. Dies und die Zunahme der Kohlenstoffkonzentration könnten eine Folge von Transmethylierungsreaktionen während der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD mit hochreaktivem TMA sein. TMA ist dabei in der Lage



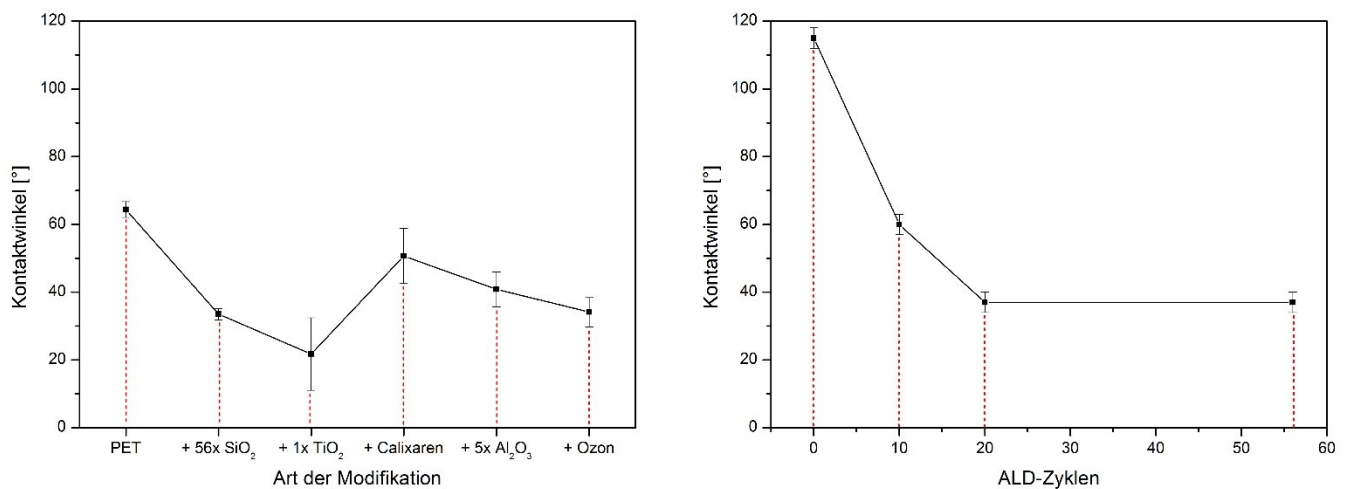
Ti-O-Ti-Bindungen aufzubrechen, wodurch Ti-CH<sub>3</sub>-Spezies gebildet werden. Werden diese innerhalb der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten konserviert, tragen sie zu einer Erhöhung des Kohlenstoffanteils bei. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor von Lakomaa *et al.* für die Beschichtung von SiO<sub>2</sub>-Proben mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet, die mittels <sup>29</sup>Si CP MAS NMR-Spektroskopie (engl. Cross Polarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) untersucht wurden.[113] Das O 1s-Spektrum der mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Probe (Spektrum d)) deutet auf zwei Beiträge hin, die mittels Signalanpassung quantifiziert werden konnten. Neben dem bereits beobachteten Signal bei 532,6 eV, welches auf O<sup>2-</sup>-Ionen von SiO<sub>2</sub> zurückgeht, wird das zweite Signal bei 531,7 eV von O<sup>2-</sup>-Ionen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verursacht.[106] Die O:Si- und O:Al-Verhältnisse liegen bei jeweils 1,9. Die anschließende thermische Behandlung mit Ozon bei 60 °C (Spektren d)) hatte keine weitere Rotverschiebung der C 1s-Emissionen zur Folge. Es wurde jedoch eine Intensitätszunahme des Signals bei 288,7 eV beobachtet, während die beiden anderen Signale leicht an Intensität verloren. Die berechnete Konzentration von Kohlenstoff blieb mit etwa 30 at.-% konstant. Aus den FTIR-Spektren von modifiziertem SBA-15 in Abbildung 12 d) ist jedoch die nahezu vollständige Zersetzung des Calixarens während dieses Prozesses ersichtlich. Schwache Banden im Bereich zwischen 3000 und 2800 cm<sup>-1</sup> deuten allerdings auf kohlenstoffhaltige Rückstände aus der unvollständigen Zersetzung des Calixarens hin, welche auf der Oberfläche verblieben. Dies ist konsistent mit den C 1s-Detailpektrum in Abbildung 20 d), in dem eine Intensitätszunahme des Signals bei 288,7 eV eine erhöhte Menge an oxidierten Kohlenstoffverbindungen, wie etwa Carboxyspezies, an der Membranoberfläche anzeigt. In der O 1s-Region ergab die Signalanpassung neben den Beiträgen von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen zusätzlichen Beitrag bei 534,1 eV, der die Gegenwart von Wasser auf der Oberfläche vermuten lässt. Diese Interpretation wurde durch die charakteristische OH-Schwingungsbande zwischen 3800 und 3600 cm<sup>-1</sup> im FTIR-Spektrum von entsprechend modifiziertem SBA-15 (Abbildung 12 d)) unterstützt. Beide Beobachtungen bestätigten die Präsenz von Wasser als Zersetzungsprodukt der Totaloxidation von Calixaren auf der Oberfläche und aufgrund der damit einhergehenden Erhöhung der Hydrophilie.

**Tabelle 6.** Übersicht über die mittels XPS ermittelte Oberflächenzusammensetzung von SiO<sub>2</sub>-beschichteten PET-Membranen während der Synthese von Nanokavitäten.

	Al [at.-%]	Si [at.-%]	C [at.-%]	Ti [at.-%]	O [at.-%]
PET + 56x SiO <sub>2</sub> + 1x TiO <sub>2</sub>	-	27,0	13,6	1,4	58,0
PET + 56x SiO <sub>2</sub> + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren	-	24,9	19,3	1,4	54,4
PET + 56x SiO <sub>2</sub> + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	13,8	30,1	0,6	45,7
PET + 56x SiO <sub>2</sub> + 1x TiO <sub>2</sub> + Calixaren + 5x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ozon	8,4	11,6	30,5	0,6	48,9

Das durch Calixaren auf der Oberfläche entstandene Muster aus hydrophilen (TiO<sub>2</sub>) und hydrophoben (Calixaren) Domänen diente primär zur Durchführung von flächenselektiver ALD zur Bildung der Nanokavitäten. Gleichzeitig war damit einhergehend eine Änderung der Hydrophilie der Oberfläche zu erwarten. Die Ergebnisse von

Kontaktwinkelmessungen an PET-Membranen während der einzelnen Phasen zur Synthese von Nanokavitäten sind in Abbildung 21 a) dargestellt. Zum Vergleich der Hydrophilie sind in Abbildung 21 b) die Kontaktwinkel von PC-Membranen, auf denen unterschiedliche Schichtdicken  $\text{SiO}_2$  mittels ALD abgeschieden wurden, dargestellt.



**Abbildung 21.** Kontaktwinkelmessungen an modifizierten PET- und PC-Membranen: a) PET während der Synthese von Nanokavitäten und b) PC mit unterschiedlich dicken Schichten  $\text{SiO}_2$ .

Die unbehandelte PET-Membran wies einen Kontaktwinkel von  $64^\circ$  auf und damit eine deutlich höhere Hydrophilie als die unbeschichtete PC-Membran mit einem Kontaktwinkel von  $115^\circ$ . Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der höheren Anzahl hydrophiler Estergruppen der Monomeren Untereinheiten des PET gegenüber denen des PC. Durch die Abscheidung von 56 Zyklen  $\text{SiO}_2$  wurde der Kontaktwinkel in beiden Fällen auf etwa  $35^\circ$  reduziert. Daraus ließ sich ableiten, dass, unabhängig von der Wahl des ursprünglichen Substrates, durch die Abscheidung einer ausreichend dicken Schicht  $\text{SiO}_2$ , eine einheitliche und reproduzierbare, hohe Hydrophilie der Oberfläche generiert werden kann. Die so erzeugte Oberflächenhydrophilie hängt dabei scheinbar ausschließlich von der Wahl des Beschichtungsmaterials ab. Die Abscheidung einer Monolage  $\text{TiO}_2$  deutete eine weitere Steigerung der Hydrophilie an. Der gemittelte Kontaktwinkel betrug anschließend  $22^\circ$ . Jedoch ist die Messunsicherheit mit  $\pm 11^\circ$  im Vergleich zu PET und  $\text{SiO}_2$ -beschichtetem PET ( $\pm 2^\circ$ ) recht groß. Da für vollständig hydratisierte  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen sehr ähnliche OH-Gruppenoberflächendichten von 4,6 und 4,8  $\text{OH}/\text{nm}^2$  berichtet werden, ist anzunehmen, dass die  $\text{TiO}_2$ -Schicht nur einen geringen Einfluss auf die Hydrophilie der Oberfläche hat.[92] Die Beladung der Oberfläche mit Calixaren verursacht eine starke Reduzierung der Hydrophilie, wie durch die Erhöhung des Kontaktwinkels  $51 \pm 8^\circ$  bestätigt wurde. Dies lässt die Bindung des Calixarens über seine OH-Gruppen an der Oberfläche, bei gleichzeitiger Orientierung der hydrophoben *tert*-Butylgruppen nach oben, vermuten. Zuvor wurde diese Vermutung bereits mittels FTIR-Spektroskopie für SBA-15 und mittels AFM für Si-Wafer bekräftigt. Somit konnte bestätigt werden, dass der Mechanismus zur Anbindung einzelner Calixarenmoleküle auf der Oberfläche auf allen hier untersuchten Substraten entsprechend Abbildung 9 gleich abläuft. Die (Poren-)Struktur hat dabei scheinbar keinen Einfluss auf die Orientierung der Moleküle. Die anschließende Abscheidung von 5 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0,75 \text{ nm}$ ) hatte eine erneute Steigerung der Hydrophilie zur Folge, vermutlich hervorgerufen durch die Einbettung der Calixarenmoleküle in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix und der damit einhergehenden Verringerung der Distanz zwischen hydrophiler Metalloxydoberfläche und den Wassertropfen. Diese Steigerung der Hydrophilie schlug sich in einer Reduzierung des Kontaktwinkels auf  $41 \pm 5^\circ$  nieder. Im letzten Schritt zur Synthese von Nanokavitäten wurde das Calixaren durch thermische Behandlung mit Ozon bei  $60^\circ\text{C}$  zersetzt, wodurch die Nanokavitäten freigelegt wurden. Entsprechend wurde eine weitere Steigerung der Hydrophilie erwartet und beobachtet. Der Kontaktwinkel nach der Ozonbehandlung betrug  $34 \pm 4^\circ$  und ist somit trotz der höheren OH-Gruppenoberflächendichte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 10-15  $\text{OH}/\text{nm}^2$  gegenüber der von  $\text{SiO}_2$  (4,6  $\text{OH}/\text{nm}^2$ ) vergleichbar zu dem von  $\text{SiO}_2$ -beschichtetem Polycarbonat und Polyethylen ( $\sim 35^\circ$ ).[92, 114]

---

#### 4.2.4. Fazit

In Kapitel 4.2 wurde die kontrollierte Synthese von Nanokavitäten mittels eines templatgesteuerten ALD-Ansatzes auf unterschiedlichen Substraten demonstriert. Dabei wurde anhand unterschiedlicher spektroskopischer (FTIR, XPS) und abbildender (TEM, AFM) Methoden dazu beigetragen, diesen Prozess auf monomolekularer Ebene zu verstehen. Einen großen Beitrag dazu leistete die Rasterkraftmikroskopie, die ermöglichte, die molekulare Dispersion von Calixaren auf der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Si-Wafern nachzuweisen. Dadurch kann die Synthese einheitlicher Nanokavitäten, deren Form und Größe durch das Calixarenmolekül bestimmt wird sichergestellt werden. Die Synthese von Nanokavitäten wurde für diese Arbeit anhand der Materialien Calixaren (Templat),  $\text{TiO}_2$  (ermöglicht die kovalente Bindung des Templates) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wand) untersucht. Durch die Vielzahl an Materialien, die für ALD-Anwendungen zur Verfügung stehen (siehe Kapitel 2.1) und die Wahl eines geeigneten Templates ist es prinzipiell möglich, Nanokavitäten für unterschiedlichste Anwendungen maßzuschneidern. Die Synthese einheitlicher Nanokavitäten stellt in diesem Zusammenhang einen wichtigen Schritt zur Erzeugung einer definierten chemischen Umgebung auf der Nanometerskala dar. Denkbare Interesse besteht z.B. für Anwendungen in Katalyse und Sensorik zur Größenselektion von Molekülen und in der selektiven Deponierung katalytisch aktiver Substanzen innerhalb dieser Kavitäten. Durch diesen Ansatz könnte eine Erhöhung der Kontaktfläche und somit eine Steigerung der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Träger ermöglicht werden, was einen direkten Einfluss auf die Aktivität und auch die Stabilität des Katalysators haben könnte. Weiterhin wurde in diesem Kapitel die Möglichkeit zur Reduzierung der Prozesstemperatur aufgezeigt, die notwendig ist, um plastische Verformungen von ionenspurgeätzten Polymere Membranen zu vermeiden, welche u.a. als Wirtssysteme für Nanokavitäten dienen. Aufgrund der geordneten Porenstruktur mit vielfältigen Möglichkeiten zur Modifikation der Porenwände (s.o.) eignen sich diese Membranen hervorragend für Untersuchungen zum Transport von Wasser und Ionen in eingeschränkten Geometrien. Mittels Kontaktwinkelmessungen konnte die kontrollierte Manipulation der Oberflächenhydrophilie durch den Prozess zur Synthese von Nanokavitäten demonstriert werden. Dabei konnte durch die Abscheidung metalloxidischer Schichten eine deutliche Erhöhung der Hydrophilie gegenüber der ursprünglichen Membranoberfläche erzielt werden. Die partielle Maskierung der Membranoberfläche mit Calixarenmolekülen hingegen resultierte in der Ausbildung hydrophiler ( $\text{TiO}_2$ ) und hydrophober (Calixaren) Domänen und somit einer Abnahme der Hydrophilie. Durch Variation der Beladungsdichte mit Calixaren ist es daher prinzipiell möglich, die Hydrophilie der Membran zu kontrollieren. Die Oberflächenladung der Membran kann weiterhin über den isoelektrischen Punkt der für Beschichtungen mit ALD zur Verfügung stehenden Materialien wie  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 2$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 5$ ) oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 9$ ) beeinflusst werden.[88] Das oben beschriebene Verfahren erlaubt daher neben der Einstellung des Porendurchmessers ein hohes Maß an Kontrolle über Hydrophilie und Ladung der Oberfläche zur Anpassung der Membraneigenschaften.

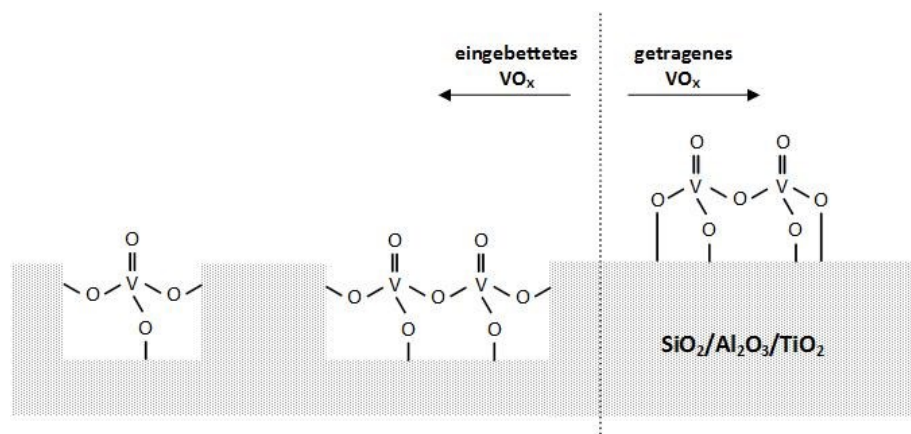


### 4.3. Eingebettete Vanadiumoxidkatalysatoren

Schätzungen zufolge werden etwa 90 % der in der chemischen Industrie ablaufenden Prozesse durch die Verwendung eines Katalysators unterstützt.[51] Prominente Beispiele sind etwa das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese und das Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure.[49, 50] Im Bereich der heterogenen Katalyse ist Vanadiumoxid ( $\text{VO}_x$ ) eines der wichtigsten Metalloxide. Etwa 5 % des weltweit jährlich produzierten Vanadiums werden für die Herstellung von Katalysatoren für unterschiedliche Prozesse verwendet. Beispiele hierfür sind neben dem Kontaktverfahren die Synthesen von Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid und die selektive katalytische Reduktion (engl. selective catalytic reduction, SCR) von Stickoxiden.[49, 50, 58, 115] Um die Effizienz solcher Prozesse steigern zu können, ist ein detailliertes Verständnis der ablaufenden Mechanismen während der Reaktion auf molekularer Ebene von essenzieller Bedeutung. Vanadiumoxid, als Modellkatalysator, ist ein in der Literatur ausgiebig diskutiertes Material.[52, 54, 55, 58, 60, 64, 99, 115-123] Beispielreaktionen sind etwa die oxidative Dehydrogenierung (engl. oxidative dehydrogenation, ODH) von Ethanol zu Acetaldehyd und die ODH von Propan zu Propen.[52, 118] Katalytisch aktives  $\text{VO}_x$  wird dabei üblicherweise über chemische Abscheidungsprozesse, wie z.B. Imprägnieren, Sputtern oder ALD auf der Oberfläche eines Trägermaterials abgeschieden.[42, 115, 124] Dabei wird ausgenutzt, dass viele Trägermaterialien eine große spezifische Oberfläche aufweisen, die eine hohe Dispersion katalytisch aktiver Substanzen erlaubt. Da katalytische Prozesse nur an der Oberfläche von Festkörpern ablaufen, ist dies erstrebenswert, um ein möglichst großes Verhältnis von katalytisch aktiver Oberfläche zur Masse des Katalysators zu generieren.[51] Weit verbreitete Trägermaterialien für  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren sind u.a. die Metalloxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . [54, 58, 64, 122, 123, 125-127] Diese lassen sich dabei prinzipiell als inerte und aktive Trägermaterialien in zwei Klassen unterteilen. Materialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  fungieren als reiner Träger, um die Dispersion des  $\text{VO}_x$  zu gewährleisten, und sind inert gegenüber vielen chemischen Prozessen. Während der katalysierten Oxidation wird  $\text{VO}_x$  zunächst reduziert und anschließend durch Sauerstoff reoxidiert. Aktive Träger wie z.B.  $\text{CeO}_2$  haben aufgrund ihrer Redox Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des  $\text{VO}_x$ -Katalysators. Diese können leicht reduziert und oxidiert werden. Die katalysierte Oxidation kann hierbei über Gittersauerstoff des Trägers erfolgen, wodurch eine Sauerstoffleerstelle zurückbleibt, welche anschließend durch Reoxidation mit Sauerstoff regeneriert werden kann.[52, 117, 118, 127-129] Vor allem spektroskopische Untersuchungen, aber auch theoretische Modellierungen wie DFT-Rechnungen, haben dazu beigetragen, Struktur-Aktivitätsbeziehungen für  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren abzuleiten und Reaktionsmechanismen zu entwickeln. Auf der Basis eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus zur Beschreibung der Oxidation an Übergangsmetalloxidkatalysatoren haben z.B. Waleska, Beck *et al.* und Kilos *et al.* Reaktionsmechanismen für die  $\text{VO}_x$ -katalysierte ODH von Ethanol zu Acetaldehyd aufgestellt. [52, 65, 118] Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass die Aktivität von  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren stark von deren molekularer Struktur abhängt.  $\text{VO}_x$ -Monomere und kurzkettige Oligomere scheinen dabei für die ODH von Ethanol eine deutlich höhere Aktivität aufzuweisen, als langkettige oligomere und kristalline  $\text{VO}_x$ -Spezies.[99] Die Zusammensetzung des Katalysators, bestehend aus monomeren, dimeren, oligomeren und kristallinen  $\text{VO}_x$ -Spezies, hängt dabei direkt von der Beladungsdichte ab.[55, 59] Die Beziehung zwischen Beladungsdichte und Struktur der  $\text{VO}_x$ -Spezies ist wiederum abhängig von der Wahl des Trägermaterials. Auch bei niedrigen  $\text{VO}_x$ -Beladungen werden neben monomeren  $\text{VO}_4$ -Spezies, über V-O-V-Bindungen verbrückte  $\text{VO}_x$ -Oligomere beobachtet. Mit steigender Beladungsdichte nimmt der Anteil langkettiger oligomerer Spezies zu. Die maximale Beladungsdichte, die einer vollständigen  $\text{VO}_x$ -Monolage entspricht, ist materialspezifisch und beträgt für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Träger etwa  $8 \text{ V/nm}^2$ , für  $\text{SiO}_2$ -Träger etwa  $2,6 \text{ V/nm}^2$ . Beladungen darüber hinaus führen zur Ausbildung 3-dimensionaler Strukturen und begünstigen somit die Ausbildung von  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristalliten.[54, 56-59] Da die Aktivität eines getragenen  $\text{VO}_x$ -Katalysators stark mit der Dispersion korreliert, ist es erstrebenswert, den Zustand höchster Aktivität zu konservieren, um somit eine hohe Lebensdauer des Katalysators bei gleichzeitig konstanter maximaler Aktivität zu gewährleisten. Durch *operando*-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass während der Katalyse sowohl  $\text{VO}_x$ -Metalloxid-Interphasen- (V-O-M), als auch intramolekulare V-O-V-Bindungsbrüche stattfinden können.[99] Beides trägt dazu bei, dass  $\text{VO}_x$ -Spezies eine gewisse Mobilität aufweisen, die Oberflächenmigration begünstigt und somit zu deren Agglomeration führen kann, was die Aktivität des Katalysators nachhaltig verringert.[79, 130, 131]

Am Beispiel eines getragenen Nickelkatalysators präsentieren Zhe Gao *et al.* eine alternative Synthesestrategie, bei der Nickelnanopartikel in eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix eingebettet werden, wodurch deren Agglomeration während der Katalyse effektiv verhindert werden kann.[39] Eine alternative Technik zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln wird z.B. von Lu *et al.* beschrieben, wobei Palladiumnanopartikel mittels ALD mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überschichtet wurden. Für dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wird für die Zersetzung von Methanol sogar eine leichte Steigerung der Aktivität gegenüber der des unbeschichteten Palladiumkatalysators beobachtet.[34, 46]

Derartige Ansätze wurden nach unserem Wissen bislang allerdings ausschließlich für die Stabilisierung getragener metallischer Katalysatoren demonstriert. Jedoch sind sie auch für die Anwendung in der Synthese getragener Metalloxidkatalysatoren von besonderem Interesse, um der Agglomeration aktiver Spezies vorzubeugen. Im Folgenden wird erstmals die Synthese und Charakterisierung stabilisierter eingebetteter  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren beschrieben. Abbildung 22 zeigt den Vergleich der angestrebten eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Spezies (links) mit herkömmlichen  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche eines Metalloxidträgers (rechts).

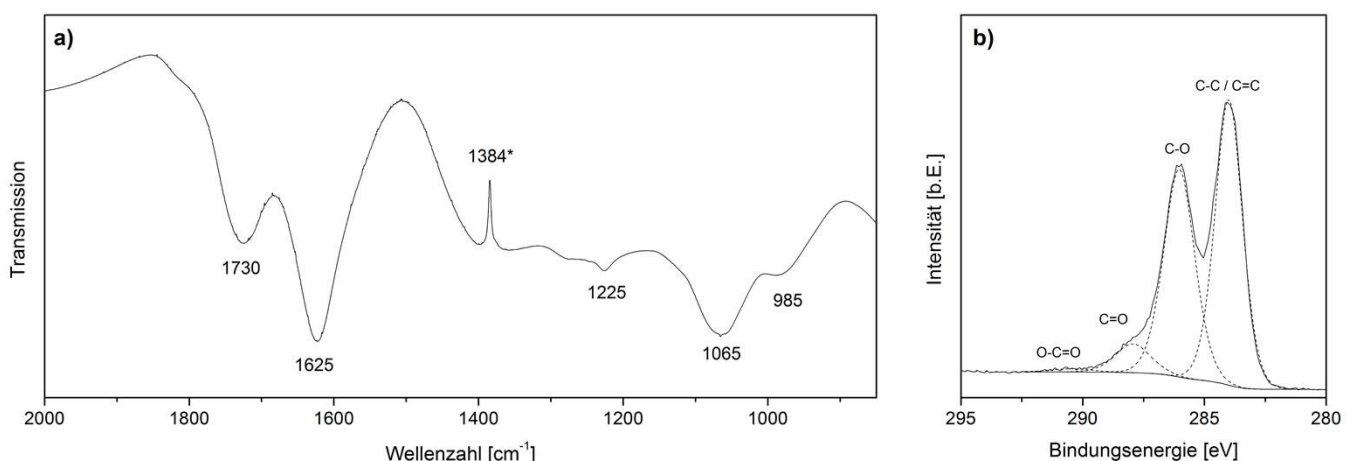


**Abbildung 22.** Beispielhafte Darstellung mono- und dimerer  $\text{VO}_x$ -Spezies, eingebettet in eine Metalloxidmatrix (links) und einer dimeren  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche eines Metalloxidträgers (rechts).

### 4.3.1. Synthese

Die Synthese eingebetteter VO<sub>x</sub>-Katalysatoren basiert auf der Verwendung eines Opfersubstrates in Kombination mit ALD. Viele Untersuchungen zur Abscheidung von Metalloxiden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO, VO<sub>x</sub> etc.) auf Kohlenstoffsubstraten wie z.B. Kohlenstoffnanoröhren haben zuvor gezeigt, dass deren geordnete inerte sp<sup>2</sup>-hybridisierte Oberfläche mit einer geringen Defektdichte das Wachstum von Nanopartikeln gegenüber der Ausbildung konformer Schichten begünstigt.[16, 37, 132-134] In dieser Arbeit diente Graphenoxid (GO) als vorläufiges Trägermaterial zur Erzeugung einer VO<sub>x</sub>-Dispersion. Durch die partielle Oxidierung der Oberfläche wurden gezielt Defekte in die geordnete Struktur des Graphens eingebracht, wodurch die Defektdichte erhöht und somit potentiell mehr Vanadium gebunden werden konnte. Graphenoxid wurde dabei aus Graphit synthetisiert, welches durch Reaktion mit KMnO<sub>4</sub> in schwefelsaurer Lösung zu Graphitoxid oxidiert wurde. Graphenoxid wurde anschließend durch Exfolieren erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Graphenoxid verwendet, welches nach der modifizierten Methode nach Hummer *et al.* synthetisiert wurde.[76] Die Synthese ist in Kapitel 3 (Materialien und Methoden) im Detail beschrieben. Mittels N<sub>2</sub>-Physisorption konnte die BET-Oberfläche von Graphenoxid zu etwa 80 m<sup>2</sup>/g bestimmt werden. Es wurde eine leichte chargenabhängige Schwankung der spezifischen Oberfläche beobachtet: #1 ~70 m<sup>2</sup>/g, #2 ~90 m<sup>2</sup>/g und #3 ~85 m<sup>2</sup>/g.

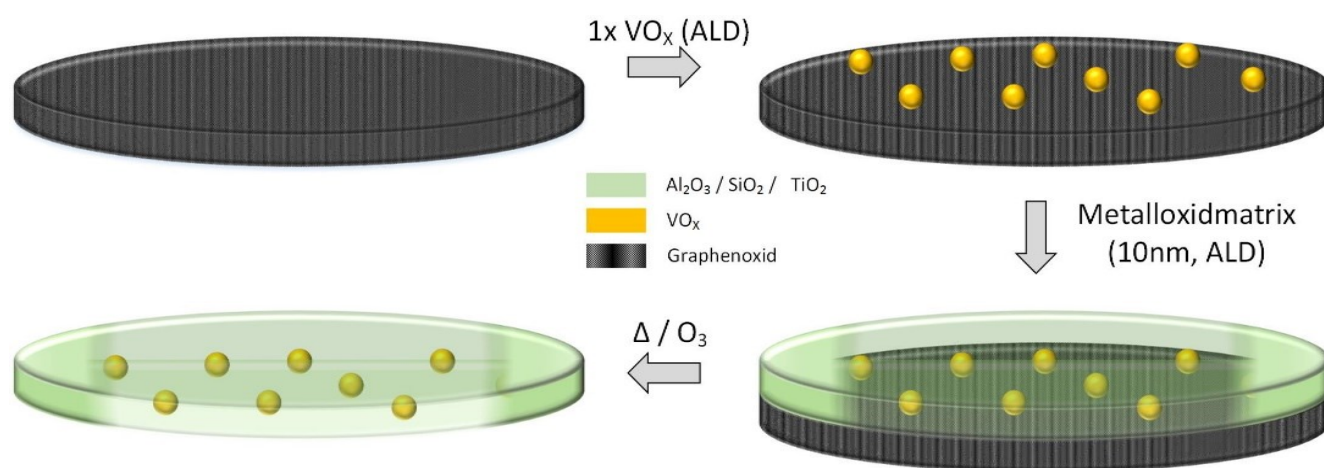
Abbildung 23 a) zeigt das FTIR-Transmissionsspektrum von Graphenoxid im Bereich von 2000 bis 850 cm<sup>-1</sup>. Das Spektrum zeigt Banden bei 1730, 1625, 1225, 1065 und 985 cm<sup>-1</sup>. Den Banden bei 1730 und 1625 cm<sup>-1</sup> konnten mithilfe der Literatur C=O-Streckschwingungen von Carbonyl- und Carboxygruppen, Estern und Lactonen sowie C=C-Schwingungen der sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome des Graphenoxides zugeordnet werden.[76, 135-138] Eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen niedrigerer Frequenzen unterhalb von 1500 cm<sup>-1</sup> ist schwierig, da in diesem Bereich Streck- und Deformationsschwingungen von Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Ether- und Epoxidgruppen überlagern. Für die Bande bei 1225 cm<sup>-1</sup> wird die Zuordnung zu CO-H-Streckschwingungen und symmetrischen C-O-Streckschwingungen von Epoxidgruppen vorgeschlagen. Die Bande bei 1065 cm<sup>-1</sup> könnte C-O-Deformationsschwingungen z.B. von C-OH- und C-O-C-Spezies zugeordnet werden.[76, 135-138] Das mit \* markierte Artefakt bei 1384 cm<sup>-1</sup> ist vermutlich auf keine Schwingung des Graphenoxides, sondern auf Verunreinigungen zurückzuführen. J. M. Chalmers berichtet über diese Bande aufgrund von KNO<sub>3</sub>-Verunreinigungen im KBr, das für Presslinge verwendet wird.[139, 140] Möglicherweise enthielt der KBr-Pressling zur Aufnahme des Hintergrundspektrums Spuren von KNO<sub>3</sub>, der GO/KBr-Pressling jedoch nicht, wodurch dieses Artefakt erzeugt wurde und eine erhöhte Transmission suggeriert.



**Abbildung 23.** a) FTIR-Transmissionsspektrum eines Graphenoxid/KBr-Presslings und b) XP-Spektrum der C 1s-Region von Graphenoxid.

Abbildung 23 b) zeigt das XP-C 1s-Detaillspektrum von Graphenoxid. Mittels Signalanpassung konnten vier unterschiedliche Kohlenstoffspezies bei 284, 286, 288 und 290 eV aufgelöst werden. Diese konnten in der

genannten Reihenfolge den aliphatischen, Hydroxy-, Carbonyl- und Carboxyspezies des Graphenoxides zugeordnet werden.[76, 136] Die aus den Signalfächen berechneten Konzentrationen für Kohlen- und Sauerstoff betrugen 69,5 und 27,5 at.-%. Das O:C-Verhältnis betrug somit 0,40. Zusätzlich wurden Spuren von Schwefel (1,2 at.-%) und Stickstoff (1,8 at.-%) detektiert, die vermutlich auf Rückstände aus der Synthese zurückzuführen sind. Die Gegenwart unterschiedlicher partiell oxidierten Kohlenstoffspezies, auf die die IR- und XP-Spektroskopie schließen lassen, bestätigte die erfolgreiche Synthese von Graphenoxid. Untersuchungen von Dungen *et al.* haben gezeigt, dass einige dieser funktionellen Gruppen des Graphenoxides dabei als Nukleationszentren während der Abscheidung von  $\text{VO}_x$  mittels ALD dienen.[37] Die so erhaltene  $\text{VO}_x$ -Dispersion wurde durch Übersichten mittels ALD mit Metalloxiden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), welche das spätere Trägermaterial darstellen, in diese Metalloxidmatrix eingebettet, wodurch die molekulare Struktur des  $\text{VO}_x$  konserviert wurde. Der fertige Katalysator wurde durch anschließende thermische Nachbehandlung erhalten, wodurch das Graphenoxid zersetzt wurde. Neben dem Einfluss des Materials der Metalloxidmatrix auf Struktur, Aktivität und Selektivität des Katalysators, ist die Auswirkung der Art der thermischen Nachbehandlung zur Zersetzung des Graphenoxides Gegenstand dieser Arbeit. Untersucht wurde die Zersetzung durch i) Kalzinieren bei 550 °C und ii) Behandlung mit ozonhaltiger Luft bei 150 °C. Der oben beschriebene Prozess zur Synthese komplex strukturierter  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.



**Abbildung 24.** Schematische Darstellung der Synthese eingebetteter  $\text{VO}_x$ -Spezies in einer Metalloxidmatrix. Die Synthese basiert auf der Verwendung von Graphenoxid als Opfersubstrat.

Zur Vermeidung der Reduktion des Graphenoxides, die einen Verlust an funktionellen Gruppen darstellt, wurden ALD-Prozesse zur Abscheidung von  $\text{VO}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei 60 °C durchgeführt. Um eine vollständige Einschließung der  $\text{VO}_x$ -Spezies zu gewährleisten, wurden jeweils nominell 10 nm  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$  abgeschieden. Die Anzahl der dafür notwendigen ALD-Zyklen resultierte aus Referenzmessungen an Si(100)-Wafern.[66, 102] Unter Berücksichtigung der drei Materialien zur Erzeugung der Trägermatrix und zwei Arten der thermischen Nachbehandlung, ergaben sich insgesamt sechs mögliche Kombinationen zur Herstellung der  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren. Diese sind in Tabelle 7, einschließlich der durchgeführten Prozesse, aufgeführt. Die Kurzschreibweise z.B. als „1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz.“ dient der Kennzeichnung der einzelnen Katalysatoren. „1x $\text{VO}_x$ “ gibt an, dass ein ALD-Zyklus  $\text{VO}_x$  auf dem Graphenoxid abgeschieden wurde. „in“ kennzeichnet, dass es sich um eingebettetes  $\text{VO}_x$  handelt. Für einige Proben wird außerdem die Kennzeichnung „auf“ verwendet, die anzeigt, dass  $\text{VO}_x$  außen auf der Metalloxidmatrix abgeschieden wurde. „ $\text{Al}_2\text{O}_3$ “ benennt das Material der Metalloxidmatrix und „Kalz.“ bzw. „Ozon“ beschreibt die Art der thermischen Nachbehandlung zur Zersetzung des Graphenoxides.

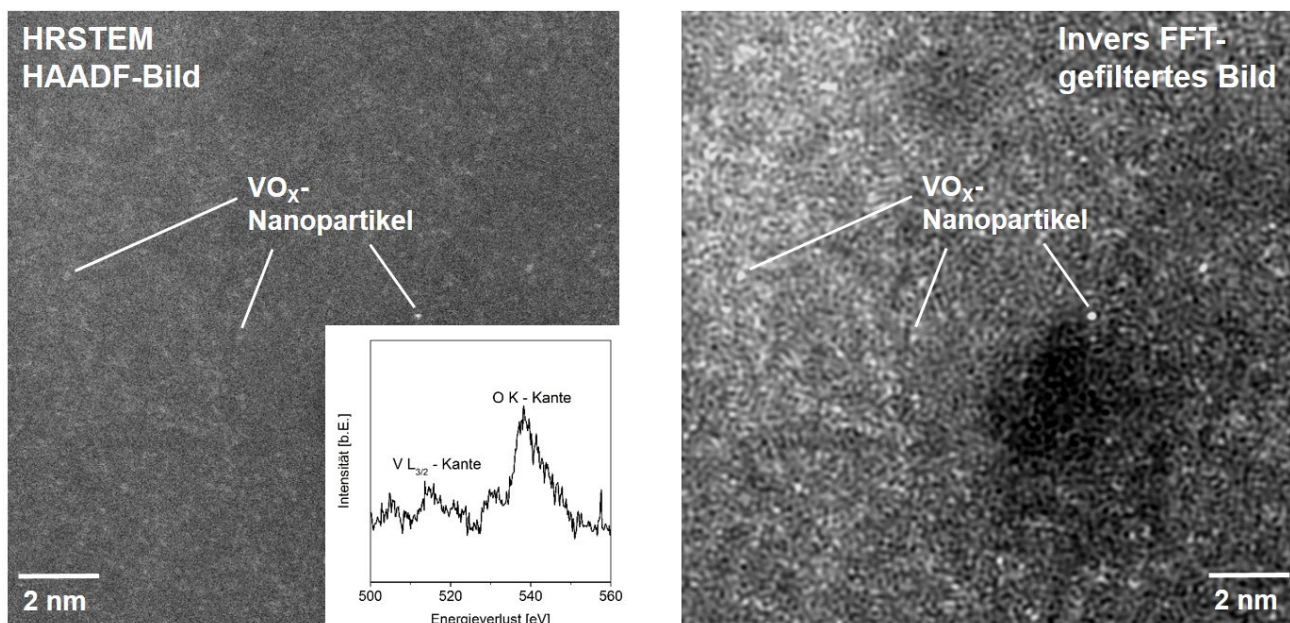
**Tabelle 7.** Übersicht über die hergestellten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren, eingebettet in eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, SiO<sub>2</sub>- bzw. TiO<sub>2</sub>-Trägermatrix.

	1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kalz.	1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ozon	1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Kalz.	1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Ozon	1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Kalz.	1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Ozon
VO <sub>x</sub> -ALD-Zyklen	1x	1x	1x	1x	1x	1x
Metalloxidmatrix (ALD-Zyklen)	67x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56x SiO <sub>2</sub>	56x SiO <sub>2</sub>	295x TiO <sub>2</sub>	295x TiO <sub>2</sub>
therm. Nachbehandlung	Kalzinieren (6,5 h)	O <sub>3</sub> (10 Tage)	Kalzinieren (6,5 h)	O <sub>3</sub> (10 Tage)	Kalzinieren (6,5 h)	O <sub>3</sub> (10 Tage)



### 4.3.2. Charakterisierung

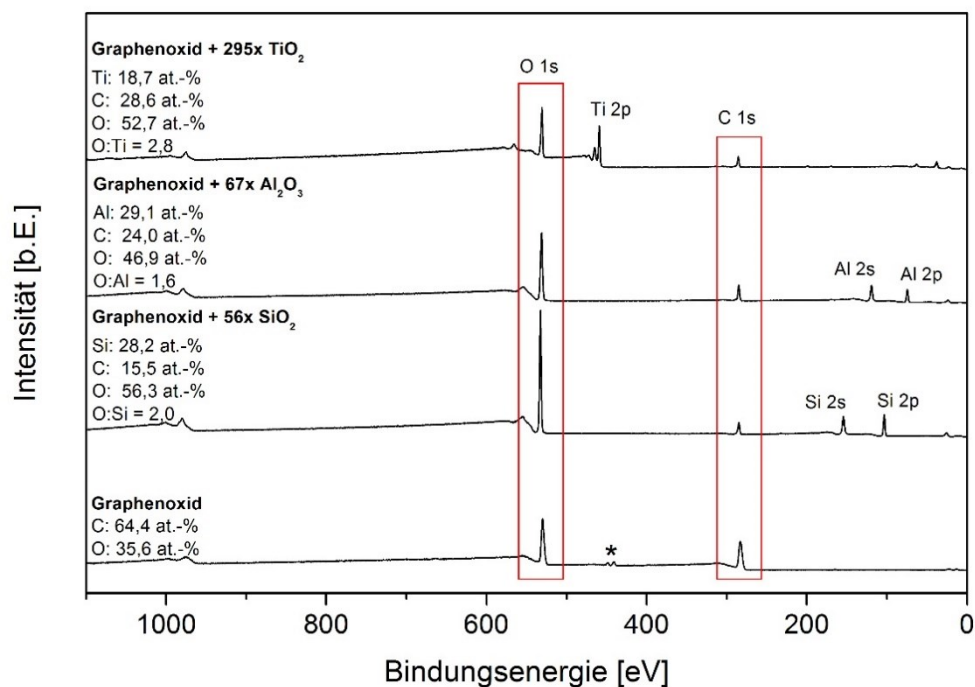
Die Charakterisierung der in eine Metalloxidmatrix eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren (siehe Tabelle 7) erfolgte über unterschiedliche spektroskopische (UV-/Vis-Raman-, XP-, EEL-, UV-Vis- und ICP-OE-Spektroskopie) und abbildende (TEM) Methoden sowie thermisch (TGA) und physikalisch ( $\text{N}_2$ -Physisorption). So sollte gezeigt werden, dass aus den Ergebnissen u.a. auf die molekulare Struktur des  $\text{VO}_x$  geschlossen und mittels quantitativer Analysen die Beladungsdichte bestimmt werden kann. Basierend darauf wird in Kapitel 5 deren katalytische Aktivität in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd untersucht und mit der von anderen getragenen  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren verglichen. Um die dafür notwendige erfolgreiche Abscheidung von  $\text{VO}_x$  auf der Oberfläche von Graphenoxid bei gleichzeitig hoher Dispersion zu demonstrieren, wurde auf Transmissionselektronenmikroskopie zurückgegriffen. Abbildung 25 zeigt ein hochaufgelöstes STEM-Dunkelfeldbild (engl. high resolution scanning transmission electron microscope high-angle annular dark field, HRSTEM HAADF) von  $\text{GO} + 1x \text{VO}_x$  (links). Auf dem dunklen Hintergrund heben sich deutlich hellere Punkte mit einem Durchmesser  $<1 \text{ nm}$  ab. Da die Streuung der Elektronen näherungsweise mit dem Quadrat der Ordnungszahl skaliert, erlauben es Dunkelfeldaufnahmen prinzipiell zwischen verschiedenen chemischen Elementen zu differenzieren.[141] So auch zwischen Kohlenstoff mit der Ordnungszahl 6 und Vanadium mit der Ordnungszahl 23. Entsprechend stellt der dunkle Hintergrund Graphenoxid mit geringer Streuintensität dar, wohingegen die hellen Punkte  $\text{VO}_x$ -Nanopartikel mit höherer Streuintensität anzeigen. Die inverse FFT-gefilterte Darstellung (rechts) hebt die nanopartikelartigen Strukturen auf der Oberfläche des Graphenoxides hervor. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl isolierte Nanopartikel mit einheitlicher Größe im Bereich  $<1 \text{ nm}$ , als auch scheinbar vernetzte 2-dimensionale  $\text{VO}_x$ -Strukturen in Regionen mit höherer  $\text{VO}_x$ -Beladungsdichte (obere linke Ecke) vorlagen. Anzeichen für größere Anhäufungen oder 3-dimensionale kristalline Agglomerate sind nicht zu erkennen. Im Vergleich dazu haben HRSTEM HAADF-Untersuchungen von unbeschichtetem Graphenoxid (hier nicht dargestellt) keine Hinweise auf partikelartige Strukturen ergeben. Zusätzlich bestätigt das EEL-Spektrum (Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl. electron energy loss spectroscopy, EELS) in Abbildung 25 die Präsenz von Vanadium in der untersuchten Probe ( $\text{GO} + 1x \text{VO}_x$ ). Deutlich zu sehen ist die  $\text{L}_{3/2}$ -Kante des Vanadiums bei  $515 \text{ eV}$  neben der K-Kante von Sauerstoff bei  $538 \text{ eV}$ . [142, 143] Die Zuordnung der hellen Punkte als  $\text{VO}_x$ -Nanopartikel scheint somit schlüssig.



**Abbildung 25.** HRSTEM HAADF-Bild von Graphenoxid nach der Abscheidung eines ALD-Zyklus  $\text{VO}_x$  (links). Rechts ist die invers FFT-gefilterte Darstellung abgebildet. Zusätzlich ist ein Ausschnitt eines EEL-Spektrums der abgebildeten Region dargestellt.

Die hohe Dispersion von  $\text{VO}_x$ , die durch ALD (ein Zyklus) auf der Oberfläche von Graphenoxid erzeugt werden kann, konnte somit bestätigt werden. Jedoch erlaubt diese Methode keinerlei Rückschlüsse auf die molekulare

Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Nanopartikel. An dieser Stelle kann daher keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Partikel aus isolierten VO<sub>x</sub>-Monomeren, -Dimeren oder kurzkettigen Oligomeren bestehen. Die Existenz von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristalliten ist aufgrund der Abscheidung nur eines Zyklus VO<sub>x</sub>, der nach dem ALD-Prinzip im Idealfall nicht die Ausbildung 3-dimensionaler Strukturen ermöglicht, unwahrscheinlich. Anschließend sollte die so erzeugte VO<sub>x</sub>-Dispersion durch Übersichten mittels ALD konserviert werden. Die konforme Beschichtung des Graphenoxides mit den in dieser Arbeit verwendeten Materialien SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> mittels ALD konnte durch XP-Spektroskopie bestätigt werden. In Abbildung 26 sind die XP-Spektren von Graphenoxid vor und nach der Abscheidung von 10 nm SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> gezeigt. Diese weisen die Signale der charakteristischen Photoelektronenemissionen von Silizium, Aluminium, Kohlenstoff, Titan und Sauerstoff auf, die von Graphenoxid, bzw. aus der Beschichtung mit dem jeweiligen Material resultieren. Zusätzlich sind die aus den Spektren abgeleiteten oberflächennahen Probenzusammensetzungen in at.-% angegeben. Das ermittelte O:M-Verhältnis (M = Si, Al, Ti) entspricht für SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetes Graphenoxid mit 2 bzw. 1,6 der Stöchiometrie. Das O:Ti-Verhältnis liegt mit 2,8 oberhalb des stöchiometrischen Verhältnisses von 2 und kann durch einen zusätzlichen Beitrag von Wasser in den O 1s-Emissionen erklärt werden, vermutlich verursacht durch eine Erhöhung der Oberflächenhydrophilie durch die TiO<sub>2</sub>-Schicht. Unter Berücksichtigung dessen, kann das O:Ti-Verhältnis auf 2,1 korrigiert werden. Die erfüllte Stöchiometrie der Metalloxide ließ darauf schließen, dass die ALD-Schichten dicker waren als die Informationstiefe des XPS. Es ist daher anzunehmen, dass das Graphenoxid vollständig mit Metalloxid beschichtet wurde. C 1s-Emissionen, die eine Reduzierung des Kohlenstoffanteils durch die Deponierung der Metalloxidschichten von 64,4 auf <30 at.-% andeuten, sind daher auf Rückstände von ubiquitärem Kohlenstoff, nicht aber auf Graphenoxid, zurückzuführen.



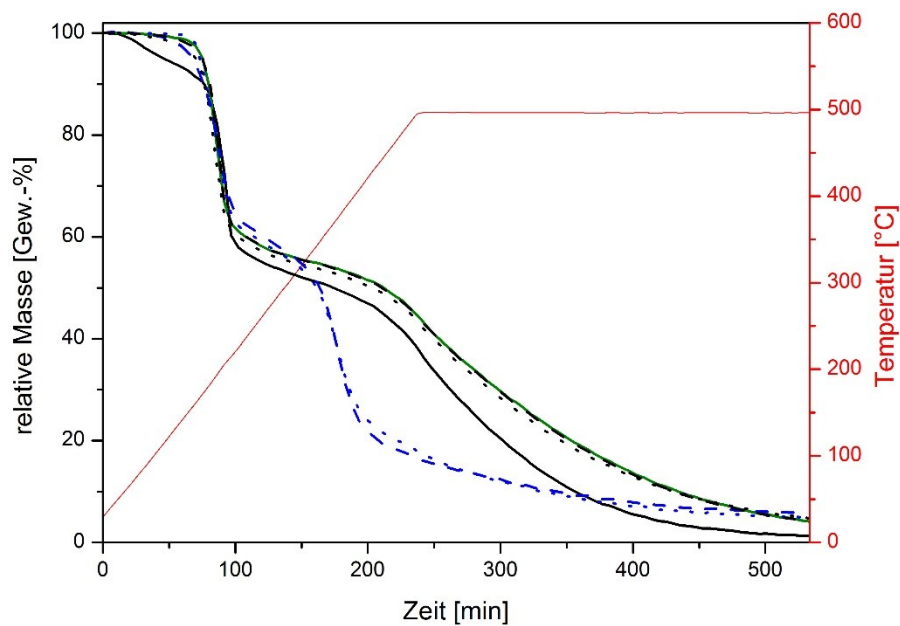
**Abbildung 26.** XP-Spektren von Graphenoxid vor und nach der Abscheidung von 10 nm SiO<sub>2</sub> (56 Zyklen), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (67 Zyklen) und TiO<sub>2</sub> (295 Zyklen) mittels ALD. Links sind die aus den Signalflächen ermittelten oberflächennahen Probenzusammensetzungen in at.-% angegeben, sowie das Verhältnis von Sauerstoff zu dem jeweiligen Metall (Si, Al, Ti). Das mit \* markierte Signal wurde durch Photoelektronen von Indium verursacht, das als Probenträger während der XP-Spektroskopie verwendet wurde.

Die zur Fertigstellung der angestrebten eingebetteten Katalysatoren notwendige vollständige Zersetzung des Graphenoxides wird im Folgenden mittels thermogravimetrischer Analysen bestätigt. Der temperaturabhängige Zersetzungsprozess von unbeschichtetem und mit VO<sub>x</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetem Graphenoxid an Luft ist in Abbildung 27 dargestellt. Gezeigt sind die thermogravimetrischen Kurven von:

- 1) GO
- 2) GO + 67x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 3) GO + 3xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 4) GO + 10xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 5) GO + 3xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 6) GO + 10xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Der Temperaturverlauf ist rot dargestellt und lässt sich für die thermische Zersetzung von Graphenoxid an Luft grob in drei Abschnitte unterteilen. Im Bereich bis etwa 150 °C deutet ein Massenverlust von etwa 10 Gew.-% in der TGA-Kurve von unbehandeltem Graphenoxid (dicke schwarze Linie) auf die Verdampfung von Wasser hin, das zwischen den einzelnen Graphenoxidlagen eingeschlossen ist.[76] Die bei etwa 180 °C einsetzende Massenabnahme ist auf die Zersetzung weniger stabiler Sauerstoffspezies wie Carboxy-, Anhydrid- oder Lactongruppen zurückzuführen.[144] Der leichte Massenverlust oberhalb von 220 °C wird einerseits durch die Zersetzung stabilerer Sauerstoffspezies, wie Hydroxy- oder Carbonylgruppen verursacht, andererseits durch die einsetzende Zersetzung des Graphengerüsts oberhalb von 400 °C.[76, 136, 144] Der Zersetzungsrückstand betrug <1 Gew.-% und bestätigt somit die hohe Reinheit des Graphenoxides. Die thermogravimetrische Kurve von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetem Graphenoxid (grüne Linie) zeigt ein ähnliches Profil. Jedoch wird bis etwa 180 °C keine Massenabnahme beobachtet. Der Grund hierfür war vermutlich die Stabilisierung des Graphenoxides und der damit einhergehenden Einschließung des Wassers durch die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Bei 180 °C setzte ebenfalls die temperaturbedingte Zersetzung weniger stabiler Sauerstoffspezies ein. Ab diesem Zeitpunkt verlaufen die Kurven von Graphenoxid und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetem Graphenoxid nahezu parallel. Diese Beobachtung bestätigte die vollständige Zersetzung des Graphenoxides auch bei dessen Beschichtung mit 10 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Zersetzungsrückstand, bestehend aus der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix, betrug etwa 5 Gew.-%. Anhand von Abbildung 27 ist ersichtlich, dass die der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Beschichtung vorangehende Abscheidung von VO<sub>x</sub> die Zersetzung des Graphengerüsts katalysierte und bereits bei etwa 300 °C einsetzte. Grund hierfür ist die vermutlich katalytische Aktivität des VO<sub>x</sub>, die die Zersetzung von Graphenoxid hin zu niedrigeren Temperaturen verschob. Gleichzeitig bestätigte diese Beobachtung das in Abbildung 24 dargestellte Schema zur Synthese eingebetteter VO<sub>x</sub>-Spezies. VO<sub>x</sub> blieb dabei während der Übersichtung mit z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf dem Graphenoxid gebunden und wurde somit nicht vollständig von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umschlossen. Der direkte Kontakt zwischen VO<sub>x</sub> und Graphenoxid ermöglichte anschließend die katalysierte Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu reinem und mit ausschließlich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetem Graphenoxid. Für vollständig mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umschlossenes VO<sub>x</sub> wäre, aufgrund des fehlenden Kontaktes, keine Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen zu erwarten. Bis zum Erreichen von etwa 300 °C verlaufen die TGA-Kurven VO<sub>x</sub>-beschichteter Proben identisch mit der von GO + 67x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Darstellt sind die TGA Kurven von GO + 3xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepunktete blaue Linie) und GO + 10xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gestrichelte blaue Linie). Beide zeigen einen identischen Verlauf. Dies lässt darauf schließen, dass die VO<sub>x</sub>-Menge in dem hier untersuchten Bereich keine Auswirkung auf die Aktivität des Katalysators hinsichtlich der Zersetzung von Graphenoxid hat. Die Untersuchung der thermischen Zersetzung von GO + 3xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepunktete schwarze Linie) und GO + 10xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gestrichelte schwarze Linie) zeigte keine Veränderung im Vergleich zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtetem Graphenoxid. VO<sub>x</sub> hatte in diesem Fall keinen Kontakt zu Graphenoxid, da es außen auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix deponiert wurde und daher nicht die Möglichkeit bestand, die Zersetzung des Graphenoxides zu katalysieren. Das Zersetzungsprodukt aller mit VO<sub>x</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Proben betrug etwa 5 Gew.-% der eingewogenen Probenmenge.





**Abbildung 27.** Thermogravimetrische Analyse der Zersetzung von unbeschichtetem und beschichtetem Graphenoxid, mit unterschiedlichen Mengen von eingebettetem und außenliegendem Vanadiumoxid: GO (schwarze Linie), GO + 67x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grüne Linie), GO + 3xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepunktete blaue Linien), GO + 10xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gestrichelte blaue Linien), GO + 3xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepunktete schwarze Linien) und GO + 10xVO<sub>x</sub>-auf-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gestrichelte schwarze Linien). Der Temperaturverlauf ist rot dargestellt.

Die nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen aller in Tabelle 7 aufgeführten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren sind in Tabelle 8 aufgelistet. Zusätzlich ist der mittels optischer Emissionsspektrometrie bestimmte Vanadiumgehalt  $w_V$  in Gew.-% sowie die Beladungsdichte  $L_V$  in V-Atome/nm<sup>2</sup> angegeben.

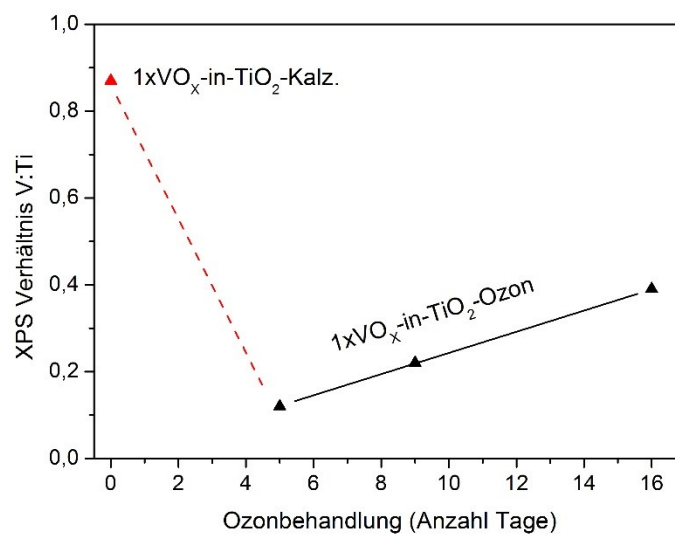
Die BET-Oberflächen der durch Kalzinieren hergestellten Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub> betrugen 74 m<sup>2</sup>/g. Mit einer BET-Oberfläche von 124 m<sup>2</sup>/g wies die Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. die größte Oberfläche aller hier untersuchten Proben auf. Ein Grund für die deutlich größere BET-Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Matrix gegenüber den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Matritzen könnte eine geringere SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke als angenommen sein, bedingt durch Wachstumsverzögerungen auf der Oberfläche des Graphenoxides. Durch eine geringere Schichtdicke bliebe die absolute Oberfläche konstant, während das Verhältnis von Masse des Metalloxides zur Oberfläche ab- und somit die spezifische Oberfläche zunimmt. Interessanterweise betrug die nach der BET-Methode ermittelte spezifische Oberfläche der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon, 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon und 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon einheitlich etwa 30 m<sup>2</sup>/g. Tendenziell zeigte die BET-Analyse der hergestellten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren somit eine Erhöhung der Oberfläche durch Kalzinieren, wohingegen die thermische Behandlung mit Ozon eine Verringerung der Oberfläche verursachte. Da trotz identischer Beschichtung mittels ALD (1 Zyklus VO<sub>x</sub> überschichtet mit 10 nm Metalloxid, siehe Tabelle 7) unterschiedliche BET-Oberflächen ermittelt wurden, ist davon auszugehen, dass die Art der thermischen Nachbehandlung einen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Metalloxidmatrix und damit auf die spezifische Oberfläche hatte.

**Tabelle 8.** BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ), Vanadiumgehalt ( $w_v$ ) und -beladungsdichten ( $L_v$ ) der untersuchten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren.

Probe	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$w_v$ [Gew.-%]	$L_v$ [ $\text{V}/\text{nm}^2$ ]
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz.	74	14,1	22,5
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ozon	32	4,8	17,7
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz.	124	23,3	22,2
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon	34	4,8	16,6
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Kalz.	74	9,0	14,3
1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Ozon	34	2,3	8,0

Mittels ICP-OES konnte die quantitative Probenzusammensetzung der verschiedenen  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren bestimmt werden. Für Vanadium lieferte die Analyse Masseanteile zwischen 23,3 und 2,3 Gew.-%. Dabei lagen die Vanadium-Masseanteile für die Proben 1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 14,1 (Kalz.) und 4,8 (Ozon) Gew.-%, für die Proben 1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$  bei 23,3 (Kalz.) und 4,8 (Ozon) Gew.-% und für die Proben 1x $\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$  bei 9,0 (Kalz.) und 2,3 (Ozon) Gew.-%. Interessanterweise ergab die Analyse starke Abweichungen im Vanadiumgehalt der Proben 1x $\text{VO}_x$ -in-MO (MO = Metalloxid), die bei gleichem Trägermaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) durch Kalzinieren bzw. thermische Ozonbehandlung synthetisiert wurden. Da sich die Synthese der Proben bei gleicher Kombination aus Vanadiumoxid und Trägermaterial ausschließlich durch die Art der thermischen Nachbehandlung unterschied, war zu erwarten, dass der Masseanteil von Vanadium in beiden Katalysatoren identisch ist. Dies war jedoch nicht der Fall.

Die Probenanalyse mittels XPS ergab für das V:Ti-Atomverhältnis an der Oberfläche einen leichten Anstieg über die Dauer der Ozonbehandlung. In Abbildung 28 ist der Verlauf der V:Ti-Atomverhältnisse über eine Behandlungsdauer von 16 Tagen dargestellt. Dabei steigt das Verhältnis von 0,12 über 0,22 auf 0,38 an. Dieser Trend verdeutlicht, dass das Ozon neben der Zersetzung des Graphenoxides und dem Einfluss auf die spezifische Oberfläche ebenfalls die Probenzusammensetzung veränderte. Es ist möglich, dass schwach gebundene Vanadium- und Titanspezies durch das lange Spülen mit Ozon über mehrere Tage ausgewaschen wurden und die Probenzusammensetzung an der Oberfläche nachhaltig verändert wurde. Da das Kalzinieren der Proben, als alternative Methode zum Entfernen des Graphenoxides, in statischer Luft durchgeführt wurde, ist anzunehmen, dass die daraus erzielte Probenzusammensetzung die ursprüngliche Oberflächenzusammensetzung widerspiegelt. Das XPS-Verhältnis V:Ti dieser Probe betrug 0,9 und ist in Abbildung 28 rot dargestellt. Die XPS-Analyse ergab somit eine sehr starke Abnahme des Vanadiumgehaltes innerhalb der ersten fünf Tage der Behandlung mit Ozon, vermutlich durch die Auswaschung schwach gebundener  $\text{VO}_x$ -Spezies. Gefolgt wurde die Abnahme von einer kontinuierlichen Zunahme über mehrere Tage. In Analogie zu dem vermuteten Auswaschungsprozess von schwächer gebundenen  $\text{VO}_x$ -Spezies könnte während des Spülens mit Ozon ebenfalls eine teilweise Abtragung der  $\text{TiO}_2$ -Matrix stattgefunden haben, wobei schwächer gebundene Titanspezies entfernt wurden. Alternativ könnte die Reaktion mit Ozon eine Erhöhung der Dispersion von  $\text{VO}_x$  verursacht und somit dessen Sichtbarkeit im XPS verbessert haben.



**Abbildung 28.** Darstellung der XPS-Atomverhältnisse von Vanadium zu Titan (V:Ti), zur Veranschaulichung der Auswirkung der Behandlung mit Ozon bei 150 °C (siehe Kapitel 3) auf die Probenzusammensetzung.

Die maximale Beladungsdichte der einzelnen Proben mit Vanadium konnte über die Stoffmenge  $\text{VOCl}_3$ , die während der ALD-Beschichtung des Graphenoxides in den Reaktor geleitet wurde und die BET-Oberfläche abgeschätzt werden. Dabei betrug die Druckerhöhung durch den  $\text{VOCl}_3$ -Puls etwa 2 Torr (266,6 Pa). Die Dosis betrug bei einer Einwirkzeit des Präkursors von 1 min etwa  $24 \cdot 10^6$  L. Auf Basis idealen Gasverhaltens konnte aus der Druckerhöhung die Stoffmenge an  $\text{VOCl}_3$  abgeschätzt werden. Unter der Annahme vollständiger Chemisorption aller  $\text{VOCl}_3$ -Moleküle auf einer Probe mit einer spezifischen Oberfläche von  $74 \text{ m}^2/\text{g}$  ergab sich daraus eine theoretische Maximalbeladungsdichte von  $47 \text{ V}/\text{nm}^2$ . Für eine Probe mit einer spezifischen Oberfläche von  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt die theoretische Maximalbeladungsdichte  $102 \text{ V}/\text{nm}^2$ . Die aus den Masseanteilen für Vanadium ermittelten Beladungsdichten der  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren lagen im Bereich von  $8,0$  bis  $22,5 \text{ V}/\text{nm}^2$  und somit deutlich unterhalb der abgeschätzten maximalen Beladungsdichte. In der Literatur werden die Beladungsdichten einer theoretischen Monolage  $\text{VO}_x$  auf  $\text{SiO}_2$  mit  $2,6 \text{ V}/\text{nm}^2$ , auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  mit jeweils  $8 \text{ V}/\text{nm}^2$  angegeben.[54, 56-58] Somit liegen die auf der Basis von ICP-OES-Messungen berechneten Beladungsdichten in allen Fällen deutlich über dem Wert, der einer Monolage dispersen  $\text{VO}_x$  auf dem jeweiligen Trägermaterial entspricht. Da  $\text{VO}_x$ -Beladungsdichten oberhalb einer theoretischen Monolage mit 3-dimensionalem  $\text{VO}_x$ -Wachstum einhergehen, ist zu vermuten, dass während der thermischen Nachbehandlung eine teilweise Umwandlung der  $\text{VO}_x$ -Dispersion (siehe TEM-Abbildungen oben) unter gleichzeitiger Ausbildung einer kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase stattfand.

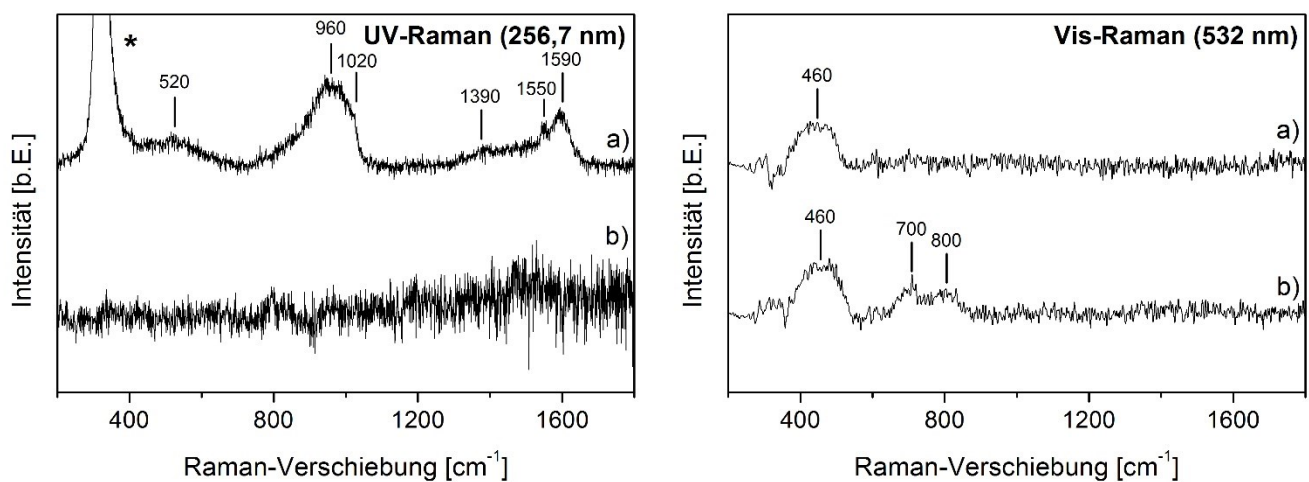
Untersuchungen zur molekularen Struktur der hergestellten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren erfolgten anhand von Raman- (Abbildungen 29-31) und UV-Vis-Spektren (Abbildung 32). Dehydratisierte UV-Raman-Spektren der  $\text{VO}_x$ -Proben wurden in einer Linkam CRR1000 Reaktionszelle mit Calciumfluorid- ( $\text{CaF}_2$ ), bzw. Saphirfenster aufgenommen. Die mit \* markierte Bande in den UV-Raman-Spektren der kalzinierten Proben wurde durch das verwendete  $\text{CaF}_2$ -Fenster verursacht. Alle Spektren wurden durch einen Untergrundabzug korrigiert.

Abbildung 29 zeigt die UV- (links) und Vis-Raman-Spektren (rechts) der durch a) Kalzinieren und b) thermische Ozonbehandlung hergestellten  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Das UV-Raman-Spektrum von  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz. zeigt Banden bei  $520$  und  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich werden Banden bei  $1390$ ,  $1550$  und  $1590 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Das Spektrum wird von einer breiten Bande mit ausgeprägter Asymmetrie zwischen  $750$  und  $1050 \text{ cm}^{-1}$  und einem Intensitätsmaximum bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  dominiert. Auffällig ist eine Schulter im Bereich zwischen  $1000$  und  $1025 \text{ cm}^{-1}$ . Mithilfe der Literatur konnten diese Banden Al-O-V-Interphasen- ( $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingungen ( $>1000 \text{ cm}^{-1}$ ) disperser  $\text{VO}_x$ -Spezies zugeordnet werden.[59, 119, 120, 123, 145] Aufgrund des Auftretens von Interphasenschwingungen konnte auf die erfolgreiche kovalente Bindung zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger und  $\text{VO}_x$ -Spezies geschlossen werden. Demnach wurde die ursprüngliche C-O-V-Interphase zur Anbindung des Vanadiumoxides an das Graphenoxid während des Kalzinierens in eine Al-O-V-Interphase umgewandelt, was einen Schlüsselschritt in

der Synthese eingebetteter VO<sub>x</sub>-Katalysatoren nach Abbildung 24 darstellt. Die Ausprägung der Schulter bei >1000 cm<sup>-1</sup> ließ vermuten, dass es sich dabei um bi- und tridentate VO<sub>4</sub>-Monomere und kurzketzige oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies handeln könnte.[119] Unterstützt wird diese Zuordnung durch die Bande bei etwa 520 cm<sup>-1</sup>, die in der Literatur V-O-V-Bindungen zugeordnet wird.[123, 145] Die Banden bei 1390 und 1590 cm<sup>-1</sup> liegen im Bereich der D- und G-Banden von Kohlenstoff und können somit vermutlich auf Rückstände des Graphenoxides zurückgeführt werden, die in der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix während des Kalzinierens erhalten blieben.[76, 136] Eine scharfe Bande bei 1550 cm<sup>-1</sup>, die sich aus der G-Bande des Kohlenstoffes hervorhebt, konnte molekularem Sauerstoff zugeordnet werden.[146] Das Vis-Raman-Spektrum von 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. a) (rechts) zeigt lediglich eine Bande bei 460 cm<sup>-1</sup>, die im Bereich der Schwingungsfrequenz von V-O-V-Bindungen liegt.[60, 145] Im Bereich der Vanadylstreckschwingungen um 1000 cm<sup>-1</sup> wurden keine Banden beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für disperse VO<sub>x</sub>-Spezies aufgrund der Anregung im Vis-Bereich keine Resonanzverstärkung der V=O-Schwingungen stattfindet. Trotz des um etwa ein 10-faches größeren Raman-Streuquerschnittes von kristallinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gegenüber dispersem VO<sub>x</sub> im Vis-Bereich weist das Spektrum nicht die typische V=O-Bande bei 995 cm<sup>-1</sup> auf.[59] Somit konnte davon ausgegangen werden, dass im Falle der hier untersuchten Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. kein kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorlag. Es wäre jedoch denkbar, dass neben dispersem VO<sub>x</sub> amorphe mehrlagige VO<sub>x</sub>-Strukturen oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanokristallite, die auf Grund ihrer Größe im Vis-Raman-Spektrum nicht sichtbar waren, auf der Probenoberfläche vorlagen. Abbildung 32 a) zeigt das UV-Vis-Spektrum dieser Probe, welches ein Absorptionsmaximum bei 270 nm und eine Schulter im Bereich von 450-500 nm aufweist. Das Spektrum der reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix c) zeigt über den gesamten Wellenlängenbereich keine nennenswerte Absorption. Lediglich um 200 nm wird geringe Absorption beobachtet, die sich jedoch nicht mit dem Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. überschneidet. Der Absorptionsbereich um 270 nm ließ, wie auch die UV- und Vis-Raman-Spektren, auf die Präsenz monomerer und kurzketziger oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies schließen. Im Bereich der Schulter um 450 nm absorbieren langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere und kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [55, 65, 94, 99, 123] Allerdings zeigt das Vis-Raman-Spektrum keine der charakteristischen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Banden. Aufgrund der Raman- und UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. konnte somit abgeleitet werden, dass die mittels TEM abgebildete VO<sub>x</sub>-Dispersion durch Übersichten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anschließendem Kalzinieren erhalten blieb. Bei den eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies handelte es sich dabei um überwiegend monomere VO<sub>4</sub>-Einheiten und VO<sub>x</sub>-Oligomere. Weiterhin gibt es Hinweise auf geringe Mengen an langkettigen VO<sub>x</sub>-Oligomeren.

Das UV-Raman-Spektrum der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon (Abbildung 29 b), links) weist ein deutlich geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf als die Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. (Abbildung 29 a), links). Im Vergleich mit den durch Kalzinieren hergestellten Proben war die spezifische Oberfläche der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Proben mit nur etwa 30 m<sup>2</sup>/g (siehe Tabelle 8) deutlich kleiner, was das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis erklären könnte. Es wäre jedoch auch möglich, dass das geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch Absorption von Kohlenstoffrückständen in der Probe verursacht wurde. Dadurch wurde die Auswertung des Spektrums erschwert und Banden um 400 cm<sup>-1</sup> und im Bereich zwischen 700 und etwa 1600 cm<sup>-1</sup> können lediglich erahnt werden. Trotz der nur etwa halb so großen spezifischen Oberfläche der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon gegenüber der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Vis-Raman-Spektren beider Proben in etwa gleich. Neben der Bande bei 460 cm<sup>-1</sup>, die auch im Vis-Raman-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. beobachtet und V-O-V-Bindungen oligomerer Spezies zugeordnet wurde, wurde eine zusätzliche Bande mit zwei scheinbaren Intensitätsmaxima bei 700 und 800 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die ebenfalls im Bereich der V-O-V-Schwingungen zwischen 400 und 800 cm<sup>-1</sup> liegt.[99] Diese wurden im UV-Raman-Spektrum der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Probe nicht beobachtet. Zur Herstellung aller Proben wurde die gleiche Menge Graphenoxid eingewogen und stets die gleiche Menge VO<sub>x</sub> mittels ALD abgeschieden. Somit sollten alle Proben theoretisch die gleiche Menge Vanadium enthalten. Allerdings war die spezifische Oberfläche der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon nur etwa halb so groß wie die der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz., in deren Vis-Raman-Spektrum keine Banden im Bereich 700-800 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurden. Daher ist es plausibel für die durch thermische Ozonbehandlung hergestellte Probe einen erhöhten Oligomerisierungsgrad der VO<sub>x</sub>-Spezies anzunehmen. Somit könnte die Bande im Bereich 700-800 cm<sup>-1</sup> der V-O-V-Schwingung langkettiger VO<sub>x</sub>-Oligomere zugeordnet werden. Möglicherweise bewirkte die thermische Nachbehandlung mit Ozon zusätzlich zum Zersetzen des Graphenoxides eine strukturelle Veränderung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix, wodurch sich dessen spezifische Oberfläche verringerte und somit die Bildung von VO<sub>x</sub>-Oligomeren

begünstigt wurde. Weiterhin zeigt das UV-Vis-Spektrum dieser Probe (siehe Abbildung 32 b)) neben dem Absorptionsmaximum disperser  $\text{VO}_x$ -Spezies um 270 nm ein zweites Absorptionsmaximum um 400 nm, welches  $\text{VO}_x$ -Spezies mit höherem Oligomerisierungsgrad zugeordnet werden konnte.[123] Gegenüber dem UV-Vis-Spektrum der Probe  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Kalz.}$  ist die Intensität der Absorptionsbande bei 270 nm verringert, wohingegen die der Schulter bei 400 nm deutlich erhöht ist. Dies ließ ebenfalls auf einen wesentlich höheren Oligomerisierungsgrad der  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der Probe  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Ozon}$  schließen, was aufgrund der geringeren Oberfläche schlüssig erscheint. Die Absorption erstreckt sich bis in den Bereich von etwa 600 nm und ließ somit die Präsenz kristallinen Vanadiumoxides vermuten.[123] Da das Vis-Raman-Spektrum jedoch nicht die charakteristische  $\text{V=O}$ -Bande bei  $995\text{ cm}^{-1}$  von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  aufweist, erschien eine Zuordnung zu langkettigen  $\text{VO}_x$ -Oligomeren schlüssig. Diese weisen im UV-Vis-Bereich ebenfalls ein breites Absorptionsspektrum bis in den langwelligen Bereich auf.[123]

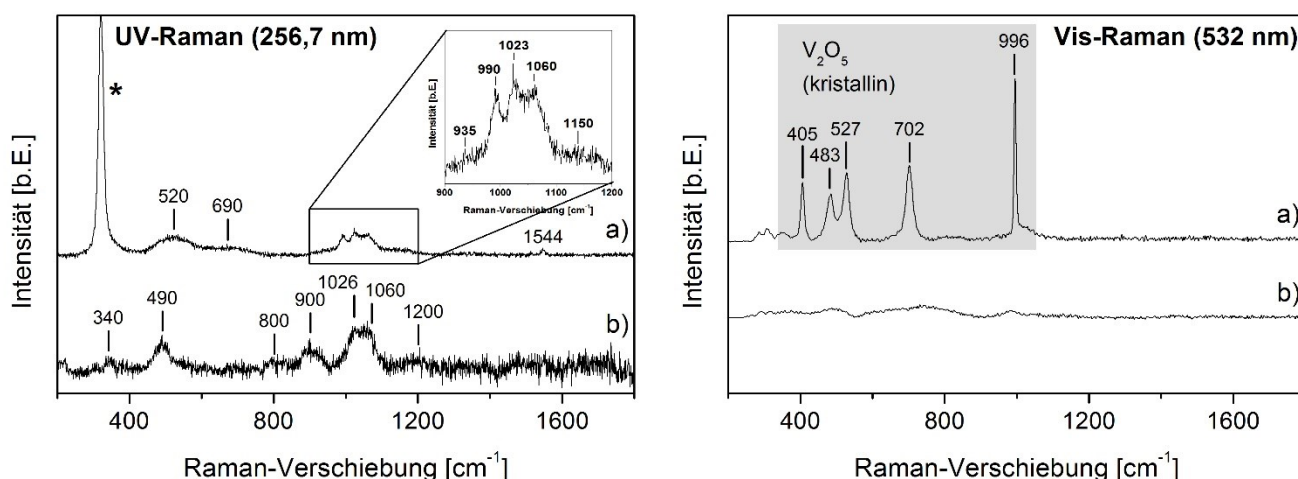


**Abbildung 29.** UV- (links) und Vis-Raman-Spektren (rechts) von a)  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Kalz.}$  und b)  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Ozon}$ . Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Untergrundabzug durchgeführt. Die Spektren wurden mit Versatz dargestellt.

Die Vis- und UV-Raman-spektroskopische Analyse der  $1x\text{VO}_x\text{-in-SiO}_2$ -Proben ist in Abbildung 30 dargestellt. Dabei weist das UV-Raman-Spektrum a) (links) der Probe  $1x\text{VO}_x\text{-in-SiO}_2\text{-Kalz.}$  Banden bei  $520, 690, 935, 990, 1023, 1060$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  auf. Mithilfe der Literatur konnten Banden im Bereich von  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  V-O-V-Schwingungen zugeordnet werden. Die Bande um  $1150\text{ cm}^{-1}$  wird von Dr. Philipp Waleska einer Kombinationsschwingung bzw. einem Oberton von V-O-V-Schwingungen zugeordnet.[65] Im Bereich um  $1000\text{ cm}^{-1}$  konnten die beiden Banden bei  $990$  und  $1023\text{ cm}^{-1}$  in dieser Reihenfolge Streckschwingungen der Vanadylgruppe von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  und dispersem  $\text{VO}_x$  zugeordnet werden. Die Banden bei  $935$  und  $1060\text{ cm}^{-1}$  konnten *in* und *out of phase*-Si-O-V-Schwingungen zugeordnet werden, welche die erfolgreiche Umwandlung der ursprünglichen C-O-V- in eine Si-O-V-Interphase und somit die Anbindung der  $\text{VO}_x$ -Spezies an den  $\text{SiO}_2$ -Träger bestätigten.[55, 60, 64, 65, 94] Zusätzlich wird eine scharfe Bande bei  $1544\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die von molekularem Sauerstoff verursacht wurde.[146] Im Gegensatz dazu zeigt das Vis-Raman-Spektrum a) (rechts) dieser Probe ausschließlich scharfe Banden bei  $405, 483, 527, 702$  und  $996\text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der Resonanzverstärkung der Schwingungsmoden von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch die Anregung bei  $532\text{ nm}$  ist die Vis-Raman-Spektroskopie wesentlich sensitiver auf die Detektion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  als die UV-Raman-Spektroskopie. Dementsprechend konnten alle Banden im Vis-Raman-Spektrum a) kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  zugeordnet werden.[58, 65] Dass die  $\text{V=O}$ -Streckschwingung bei  $990\text{ cm}^{-1}$  von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  ebenfalls im nicht resonanzverstärkten UV-Raman-Spektrum a) sichtbar ist, ist ein Indiz für dessen hohe Konzentration auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Entsprechend zeigt das UV-Vis-Spektrum in d) eine breite Absorptionsbande von  $200$  bis oberhalb von  $500\text{ nm}$ . Das erste Absorptionsmaximum bei  $270\text{ nm}$  mit leichter Asymmetrie zu größeren Wellenlängen und ein zweites Absorptionsmaximum bei  $370\text{ nm}$  deuten auf die Präsenz von isolierten  $\text{VO}_4$ -Monomeren und  $\text{VO}_x$ -Oligomeren hin. Absorption bis in den Bereich um  $500\text{ nm}$  und darüber hinaus zeigt die Gegenwart von langkettigen  $\text{VO}_x$ -Oligomeren und kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  an.[65, 123] Zusätzlich wurde Absorption des reinen  $\text{SiO}_2$ -Trägers (Abbildung 32 f)) über den gesamten Wellenlängenbereich detektiert. Die



Intensität ist jedoch gegenüber der intensiven Absorption des  $\text{VO}_x$  vernachlässigbar. Diese Beobachtungen ließen darauf schließen, dass unterschiedliche  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der Oberfläche des kalzinierten  $\text{SiO}_2$ -Trägers koexistieren. Neben dispersem  $\text{VO}_x$  mit unterschiedlichem Oligomerisierungsgrad lagen zusätzlich  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite vor. Unter Berücksichtigung der größeren spezifischen Oberfläche der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz. ( $124 \text{ m}^2/\text{g}$ , siehe Tabelle 8) gegenüber der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz. ( $74 \text{ m}^2/\text{g}$ , siehe Tabelle 8), deren UV-Vis- und Raman-Spektren nicht auf die Gegenwart von  $\text{V}_2\text{O}_5$  schließen ließ, erschien die Gegenwart von  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz. unerwartet. Jedoch ist es denkbar, dass die Agglomeration zunächst disperser  $\text{VO}_x$ -Spezies aufgrund der geringeren Bindungsstärke von Si-O-V gegenüber Al-O-V durch Kalzinieren begünstigt wurde.[120, 130, 131] Im direkten Vergleich weist das UV-Raman-Spektrum der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon in Abbildung 30 b) (links) ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, was der wesentlich geringeren spezifischen Oberfläche (siehe Tabelle 8) geschuldet ist. Dennoch sind Banden bei 340, 490, 800, 900, 1026, 1060 und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die intensivsten Banden liegen bei 490, 900 und  $>1000 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei liegen die Banden um 490 und  $800 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich der V-O-V-Schwingungen.[60] Die beiden Banden bei 900 und  $1060 \text{ cm}^{-1}$  konnten den *in* und *out of phase*-Si-O-V-Schwingungen zugeordnet werden. Während die Banden bei 490 und  $800 \text{ cm}^{-1}$  im Bereich der V-O-V-Schwingungen liegen und somit die Präsenz von  $\text{VO}_x$ -Oligomeren andeuten, könnte es sich bei der Bande um  $1200 \text{ cm}^{-1}$  um den Oberton bzw. eine Kombinationsschwingung dieser V-O-V-Schwingungen handeln. [55, 60, 65] Die V=O-Streckschwingung bei  $1026 \text{ cm}^{-1}$  sowie die Bande bei  $340 \text{ cm}^{-1}$ , die einer Deformationsschwingung der Vanadylgruppe zugeordnet werden konnte, deuten auf  $\text{VO}_4$ -Monomere hin.[55, 60, 97] Weder das UV-, noch das Vis-Raman-Spektrum in Abbildung 30 b) (rechts) geben Hinweise auf das Vorliegen einer kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase. Das Vis-Raman-Spektrum zeigt lediglich drei breite Banden mit geringer Intensität bei etwa 485, 730 und  $980 \text{ cm}^{-1}$ , welche mit Hilfe der Literatur V-O-V-Schwingungen von  $\text{VO}_x$ -Oligomeren und einer Si-OH-Streckschwingung zugeordnet werden konnten.[55, 60] Da keine Banden der kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase beobachtet wurden, konnte darauf geschlossen werden, dass trotz der relativ geringen spezifischen Oberfläche dieser Probe von  $34 \text{ m}^2/\text{g}$  (siehe Tabelle 8) eine hohe Dispersion der  $\text{VO}_x$ -Spezies erreicht wurde. Ferner zeigt das UV-Vis-Spektrum der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon in Abbildung 32 e) eine breite Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei  $260 \text{ nm}$  und einer ausgeprägten Schulter bei  $370 \text{ nm}$ , die sich bis oberhalb von  $500 \text{ nm}$  erstreckt. Unter Berücksichtigung der UV- und Vis-Raman-Spektren ließen diese Beobachtungen auf die Präsenz mono- und oligomerer  $\text{VO}_x$ -Spezies, nicht aber kristallines  $\text{V}_2\text{O}_5$  schließen.[123]



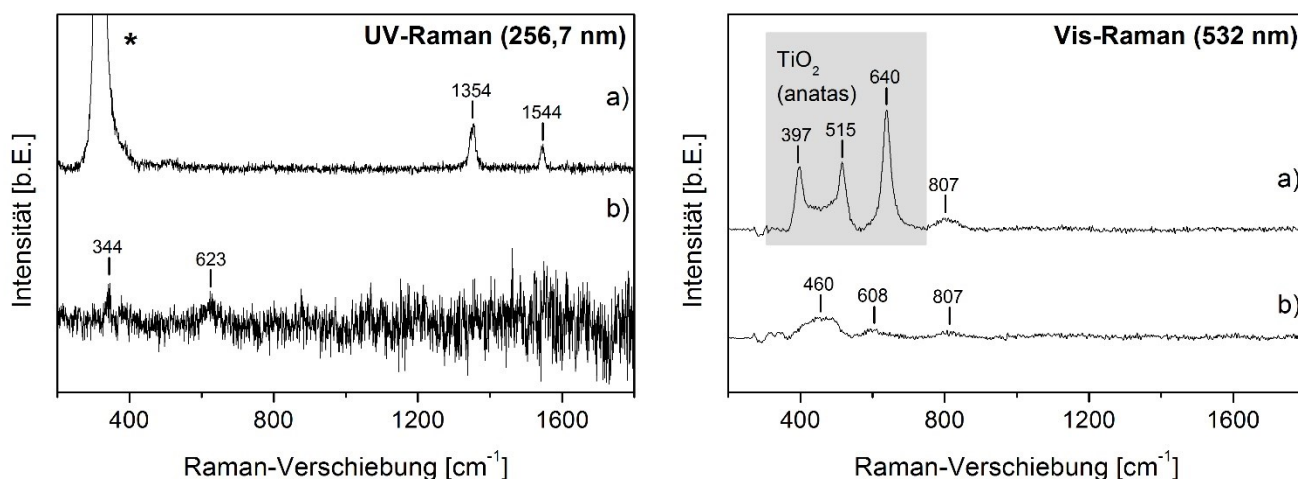
**Abbildung 30.** UV- (links) und Vis-Raman-Spektren (rechts) von a)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz. und b)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Untergrundabzug durchgeführt. Die Spektren mit Versatz dargestellt.

In Analogie zu den Raman-Spektren der Proben  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestätigten ebenfalls die Raman-Spektren der Proben  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$  die erfolgreiche Ausbildung einer Träger-O-V-Interphase und somit das Prinzip der Synthese eingebetteter  $\text{VO}_x$ -Spezies. Der Vergleich der Vis- und UV-Raman-Spektren unter Zuhilfenahme der UV-Vis-Spektren der beiden Proben  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz. und  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon zeigte jedoch, dass die Art der thermischen Nachbehandlung zum Zersetzen des Graphenoxides grundlegende Unterschiede in der Morphologie

der getragenen VO<sub>x</sub>-Katalysatoren hervorrief. Während durch Kalzinieren bei 550 °C eine um das 4-fache größere spezifische Oberfläche für SiO<sub>2</sub>-Träger erreicht werden konnte, ergab die spektroskopische Analyse gleichzeitig die Bildung einer kristallinen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phase. Durch Niedertemperaturverfahren mit Ozon hingegen wurde trotz der deutlich kleineren spezifischen Oberfläche kein kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beobachtet.

Die UV-Raman-spektroskopische Analyse der Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub> bei einer Anregungswellenlänge von 256,7 nm ist aufgrund der Eigenabsorption des TiO<sub>2</sub>-Trägers im UV-Bereich (siehe Abbildung 32 i)) schwierig. Im UV-Raman-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. in Abbildung 31 a) (links) sind neben den scharfen Banden bei 1354 cm<sup>-1</sup> von Bornitrid (Rückstand im Probeniegel vom Justieren des Lasers) und 1544 cm<sup>-1</sup> von molekularem Sauerstoff keine Banden der eigentlichen Probe zu erkennen.[146, 147] Das Vis-Raman-Spektrum dieser Probe in Abbildung 31 a) (rechts) zeigt drei scharfe Banden bei 397, 515 und 640 cm<sup>-1</sup>, die charakteristisch für Anatas sind.[148] Es ist daher anzunehmen, dass die mittels ALD hergestellte amorphe Struktur des TiO<sub>2</sub>-Trägers durch Kalzinieren bei 550 °C zumindest teilweise kristallisierte. Neben den Banden des anatases TiO<sub>2</sub> ist im Vis-Raman-Spektrum dieser Probe zusätzlich eine Bande bei 807 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die von Herrera *et al.*, die ein TiO<sub>2</sub>-Nanoröhrenarray (Anatas/Rutil) mittels CVD mit VO<sub>x</sub> beschichteten, einer V-O-V-Schwingung disperser VO<sub>x</sub>-Spezies mit niedrigem Oligomerisierungsgrad zugeordnet wird.[148] Zusätzlich ist es möglich, dass die beiden Banden bei 397 und 515 cm<sup>-1</sup> des anatases TiO<sub>2</sub> eine weitere V-O-V-Schwingung des Vanadiumoxides um 460 cm<sup>-1</sup> überlagern, die ebenfalls in allen anderen Vis-Raman-Spektren der in Tabelle 7 aufgeführten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren beobachtet wird. Im UV-Raman-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon in Abbildung 31 b) (links) sind aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nur zwei Banden bei 344 und 623 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Dabei liegt die Bande bei 623 cm<sup>-1</sup> im Bereich der V-O-V-Schwingungen und könnte ein Indiz für die Gegenwart oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies sein. Die Bande um 344 cm<sup>-1</sup> könnte hingegen der Deformationsschwingung einer Vanadylgruppe zugeordnet werden.[60] Diese Interpretation ist jedoch zu hinterfragen, da im Bereich der Vanadylstretschwingungen >1000 cm<sup>-1</sup> Banden aufgrund des Rauschens und der geringen Intensitäten nur erahnt werden können. Das Vis-Raman-Spektrum dieser Probe in Abbildung 31 b) (rechts) zeigt eine Bande um 460 cm<sup>-1</sup> sowie zwei weitere sehr schwache Banden bei 608 und 807 cm<sup>-1</sup>. Dabei wurden die Banden bei 460 und 807 cm<sup>-1</sup> bereits im Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. beobachtet und deuten auf V-O-V-Verbrückungen von VO<sub>x</sub>-Oligomeren hin. Die Bande bei 608 cm<sup>-1</sup> liegt ebenfalls im Bereich der V-O-V-Schwingungen. Möglicherweise ist sie im Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. aufgrund ihrer geringen Intensität sowie der Überlagerung mit den Banden des anatases TiO<sub>2</sub> nicht sichtbar. In Abbildung 32 sind die UV-Vis-Spektren der Proben g) 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz., h) 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon und i) TiO<sub>2</sub>-Matrix dargestellt. Spektrum i) zeigt, dass der reine TiO<sub>2</sub>-Träger eine starke Eigenabsorption im Bereich zwischen 200 und 400 nm aufweist und somit mit den Absorptionsbanden mono- und oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies überlagert. Neben einem Absorptionsmaximum bei 330 nm weist das Spektrum g) der durch Kalzinieren hergestellten Probe Schultern bei 270 und 310 nm auf, die sich deutlich von den Banden des TiO<sub>2</sub>-Trägers abheben und daher darauf schließen lassen, dass es sich um Absorptionsbanden mono- und kurzkettiger oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies handelt. Die Intensität der Absorption dieser Probe nimmt zu größeren Wellenlängen hin ab und zeigt eine weitere Schulter bei 460 nm. Absorption wird bis etwa 600 nm beobachtet, was auf kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hindeutet.[123] Allerdings zeigt das Vis-Raman-Spektrum lediglich Banden des anatases TiO<sub>2</sub> und der V-O-V-Schwingungen. Es konnten jedoch keine Banden des resonanzverstärkten kristallinen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Absorption im UV-Vis-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. im langwelligen Bereich bis 600 nm durch langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere verursacht wurde und kein kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorlag. Das UV-Vis-Spektrum h) der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon zeigt im Bereich zwischen 200 und 400 nm eine geringere Absorption als das Spektrum der reinen TiO<sub>2</sub>-Matrix, was die Interpretation der Absorptionsbande erschwerte. Möglicherweise ist dies auf Sättigungseffekte oder eine ungleichmäßige Befüllung des Probeniegels, der für die Messungen verwendet wurde, zurückzuführen. Jedoch sind die Profile der Absorptionsbanden in den Spektren h) und i) im Bereich zwischen 200 und etwa 360 nm nicht identisch. Während Spektrum h) der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon ein Absorptionsmaximum bei 270 nm sowie eine Schulter mit geringerer Intensität bei 310 nm aufweist, zeigt Spektrum i) des TiO<sub>2</sub>-Trägers bei 270 und 310 nm zwei etwa gleich intensive Absorptionsbanden. Es ist daher anzunehmen, dass sowohl mono-, als auch oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies auf der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Probe vorlagen. Wie auch im UV-Vis-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz., erstreckt sich auch die Absorption der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon bis etwa 600 nm. Da das Vis-Raman-Spektrum dieser Probe ebenfalls

keine der charakteristischen Banden des kristallinen  $V_2O_5$  aufweist, ist anzunehmen, dass die Absorption zwischen 400 und 600 nm auf die Gegenwart langkettiger  $VO_x$ -Oligomere, anstelle von  $V_2O_5$ -Kristalliten, schließen lässt. Aufgrund des geringen Informationsgehaltes der UV- und Vis-Raman-Spektren der Proben  $1xVO_x$ -in- $TiO_2$  im Vergleich zu den Raman-Spektren der Proben  $1xVO_x$ -in- $Al_2O_3$  und  $1xVO_x$ -in- $SiO_2$  konnte keine Aussage über die erfolgreiche Ausbildung einer Ti-O-V-Interphase getroffen werden. Jedoch konnte aus den UV-Vis-Spektren abgeleitet werden, dass sich die  $VO_x$ -Population auf den  $TiO_2$ -Trägern ebenfalls aus Mono- und Oligomeren zusammensetzt. Zudem beeinflusste der Prozess des Kalzinierens die  $TiO_2$ -Matrix hinsichtlich der Ausbildung einer kristallinen anatischen Phase. Diese Umwandlung der amorphen ALD- $TiO_2$ -Schicht wurde als Folge der thermischen Ozonbehandlung bei wesentlich niedrigerer Temperatur nicht beobachtet.



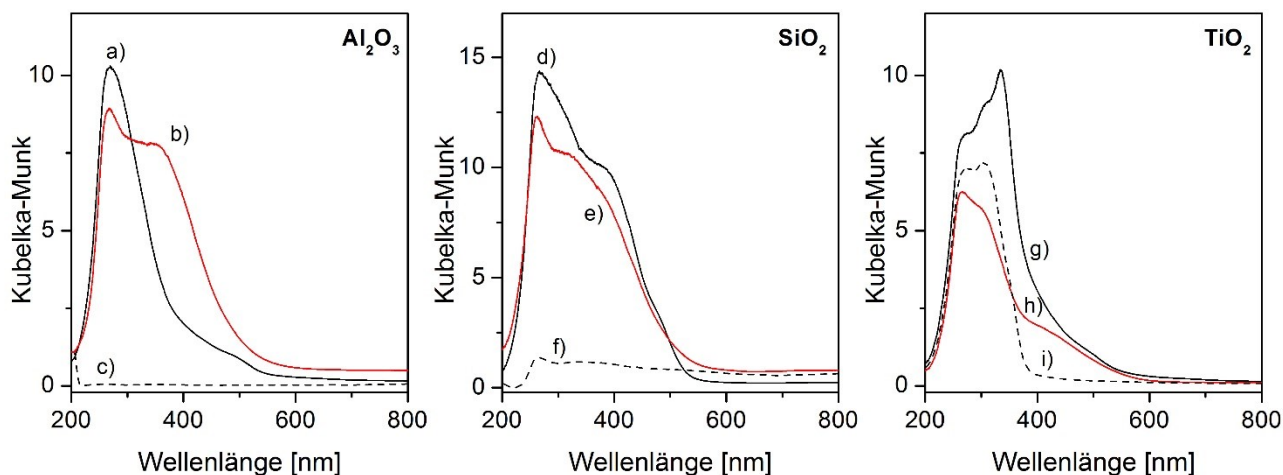
**Abbildung 31.** UV- (links) und Vis-Raman-Spektren (rechts) von a)  $1xVO_x$ -in- $TiO_2$ -Kalz. und b)  $1xVO_x$ -in- $TiO_2$ -Ozon. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein Untergrundabzug durchgeführt. Die Spektren mit Versatz dargestellt.



Eine Übersicht der Raman-Banden sowie deren Zuordnung, die in den Spektren der Abbildungen 29-31 beobachtet und im Text oben diskutiert werden, ist in Tabelle 9 gegeben.

**Tabelle 9.** Übersicht über die Zuordnung der Raman-Banden der eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren auf den Trägermaterialien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>.

	Raman-Verschiebung [cm <sup>-1</sup> ]	Schwingung	Spezifikation	Quellen
UV- Raman	340	V=O	δ	[60]
	400-800	V-O-V	ν, δ	[60]
	900-940	Si-O-V	ν, <i>in phase</i>	[60]
	960	Al-O-V	ν	[59, 123, 145]
	980	Si-OH	ν	[55]
	990	V=O	ν, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (krist.)	[65]
	1020-1030	V=O	ν, VO <sub>x</sub> (disp.)	[55, 58, 64, 119, 122, 149]
	1060	Si-O-V	ν, <i>out of phase</i>	[55]
	1100-1200	V-O-V	ν, δ (Oberton bzw. Komb.)	[65]
	1350	BN	-	[147]
	1390	D-Bande	-	[76]
	1550	O <sub>2</sub> (gasf.)	-	[146]
	1590	G-Bande	-	[76]
Vis- Raman	400-800	V-O-V	ν, δ	[99, 122]
	397, 515, 640	TiO <sub>2</sub> (Anatas)	-	[148]
	405, 483, 527, 702, 996	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (krist.)	-	[58, 149]



**Abbildung 32.** UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion der untersuchten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren: a)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz., b)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ozon, d)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz., e)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon, g)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Kalz. und h)  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Ozon. Die Spektren der reinen Trägermaterialien c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , f)  $\text{SiO}_2$  und i)  $\text{TiO}_2$  sind gestrichelt dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Spektren der Proben, welche durch Kalzinieren hergestellt wurden, schwarz dargestellt, die der Proben, welche durch thermische Ozonbehandlung hergestellt wurden, rot.

Die nach der Tauc-Plot-Methode (siehe Anhang) aus den UV-Vis-Spektren ermittelten Bandkantenenergien  $E_g$  [eV] der in diesem Kapitel diskutierten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich die  $\text{VO}_x$ -Population aus unterschiedlichen Spezies mit verschiedenen Oligomerisierungsgraden zusammensetzt, wobei die Bandkantenenergie abhängig vom Oligomerisierungsgrad einer Spezies ist.

**Tabelle 10.** Ermittelte Bandkantenenergie der untersuchten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren aus deren UV-Vis-Spektren nach der Tauc-Plot-Methode (siehe Anhang).

Probe	Bandkantenenergie [eV]
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz.	2,5 (1,9)
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ozon	1,9
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz.	2,1
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon	2,0
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Kalz.	2,0
$1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Ozon	2,4 (1,9)

Aus den berechneten Bandkantenenergien konnte die mittlere Anzahl der V-O-V-Bindungen pro  $\text{VO}_x$ -Spezies auf Basis der Publikationen von Nitsche *et al.* und Gao *et al.* abgeschätzt werden.[55, 150] Die Bandkantenenergien lagen im Bereich zwischen 2,5 und 1,9 eV und ließen somit auf eine mittlere V-O-V-Bindungsanzahl zwischen 4,5 ( $E_g = 2,5$  eV) und 6 ( $E_g = 1,9$  eV) schließen. Somit liegt die Bandkantenenergie der Proben  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ozon,  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz.,  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon und  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Kalz. im Bereich der Bandkantenenergie von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $E_g = 2$  eV). Die der Proben  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kalz. und  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{TiO}_2$ -Ozon liegt mit etwa 2,5 eV knapp darüber. Die Tauc-Plots beider Proben (siehe Anhang) weisen jedoch zusätzlich eine vorgelagerte zweite

---

Bandkante bei 1,9 eV, die somit gut mit der Bandkante der anderen Proben übereinstimmt. Trotz der hohen Beladungsdichten ( $>1$  ML) und der damit einhergehenden hohen Bandkantenenergien, die die Präsenz von kristallinem  $V_2O_5$  nahelegen, zeigen die Raman-Spektren der Proben (siehe Abbildung 29-31) nicht die charakteristischen  $V_2O_5$ -Banden bei 405, 483, 527, 702 und  $996\text{ cm}^{-1}$  (Ausnahme: Probe „1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.“, Abbildung 30). Dies ließ vermuten, dass es sich dabei um disperse und amorphe VO<sub>x</sub>-Strukturen handelte. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür berücksichtigt, dass die Proben während der thermischen Nachbehandlung zum Entfernen des Graphenoxides teilweise sinterten, wodurch einige der VO<sub>x</sub>-Spezies vollständig von dem Trägermaterial umhüllt wurden. Im Folgenden wird daher der Begriff der „realen Beladungsdichte“ verwendet, der berücksichtigt, dass nicht zwangsläufig alle VO<sub>x</sub>-Spezies eine Phasengrenzfläche zur Umgebung aufweisen. Basierend auf dieser Annahme überschätzen die aus den ICP-OES-Analysen abgeleiteten Beladungsdichten die realen Beladungsdichten.

### 4.3.3. Fazit

Basierend auf der Beschichtung von Graphenoxid mittels Atomlagenabscheidung und anschließender thermischer Nachbehandlung konnten nanostrukturierte VO<sub>x</sub>-Katalysatoren erfolgreich hergestellt werden. Ähnliche Verfahren sind bereits für die Synthese eingebetteter Metallnanopartikel etabliert, stellen jedoch einen neuen Ansatz in der Synthese getragener Metalloxidkatalysatoren dar. [39] Zur Charakterisierung des Prozesses wurden unter anderem bildgebende Verfahren (TEM) und spektroskopische Methoden (UV-Vis, Raman) verwendet.

Die über VO<sub>x</sub>-ALD realisierte Dispersion der VO<sub>x</sub>-Spezies auf der Oberfläche des Graphenoxides wurde durch Übersichten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> weitgehend konserviert. Mittels der VO<sub>x</sub>-katalysierten thermischen Zersetzung des Graphenoxides konnte gravimetrisch gezeigt werden, dass die VO<sub>x</sub>-Nanopartikel nur teilweise von Metalloxid umgeben sind und somit eine Phasengrenzfläche zwischen Katalysatorspezies und Umgebung besteht. Um nanostrukturierte, eingebettete VO<sub>x</sub>-Katalysatoren herzustellen, wurde Graphenoxid durch i) Kalzinieren bei 550 °C und ii) Reaktion mit Ozon bei 150 °C zersetzt. Wie die Auswertung von UV-Vis- und Raman-Spektren zeigt, wirkte sich die Art der thermischen Nachbehandlung dabei auf die anteilmäßige Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Spezies, bestehend aus Monomeren, Oligomeren und kristallinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aus. Darüber hinaus wurde dadurch die Struktur des Metalloxidträgers hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Kristallinität beeinflusst. So wurde z.B. beobachtet, dass die spezifischen Oberflächen der durch Kalzinieren hergestellten Proben etwa doppelt so groß waren, wie die der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Proben. Zusätzlich bewirkte das Kalzinieren eine (teilweise) Phasenumwandlung der amorphen ALD-TiO<sub>2</sub>-Matrix in kristallines TiO<sub>2</sub> (Anatas). Die erfolgreiche Ausbildung von VO<sub>x</sub>-Metalloxid-Interphasenmoden konnte über UV-Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Somit findet während der Abscheidung der Metalloxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>, bzw. der anschließenden thermischen Behandlung eine Umwandlung der ursprünglichen C-O-V-Interphase zwischen Graphenoxid und Vanadiumoxid in eine V-O-M-Interphase statt. Diese Bindung ist essenziell für die Stabilität der VO<sub>x</sub>-Spezies am Trägermaterial und maßgeblich am postulierten Mechanismus für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd beteiligt, die auch für diese Arbeit als Testreaktion an den hergestellten Katalysatoren durchgeführt wurde (siehe Kapitel 5). [52, 99]

Eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzungen wurde mittels ICP-OES von dem Analytischen Zentrum Berlin-Adlershof GmbH durchgeführt. Die daraus abgeleiteten VO<sub>x</sub>-Beladungsdichten liegen in allen Fällen deutlich oberhalb einer theoretischen Monolage. Da die spektroskopischen Untersuchungen jedoch keine Anzeichen für kristalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Spezies liefern (Ausnahme: Probe „1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.“) ist anzunehmen, dass die reale Beladungsdichte wesentlich geringer anzusetzen ist ( $\leq$ ML). Da mittels ALD nominell 10 nm des jeweiligen Trägermaterials abgeschieden wurden, könnte die thermische Nachbehandlung der Proben zum Zersetzen des Graphenoxides ein teilweises Sintern der dünnen Metalloxidschichten verursacht haben. Dies könnte neben dem Unterschied in den spezifischen Oberflächen ebenfalls die hohen Beladungsdichten erklären. Durch die teilweise Sinterung des Materials wird ein Teil der VO<sub>x</sub>-Spezies vollständig vom Trägermaterial umschlossen und trägt somit zum Volumen bei, anstatt zur Oberfläche. Die Bildung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristalliten auf der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. könnte trotz deren relativ großen spezifischen Oberfläche durch die schwache Si-O-V-Bindung begünstigt werden. Weiterhin haben XPS-Analysen ergeben, dass Auswaschungseffekte von VO<sub>x</sub> und TiO<sub>2</sub> während des Spülens mit ozonhaltiger Luft das V:Ti-Verhältnis und damit die Probenzusammensetzungen der Oberfläche verändern.

---

## 4.4. Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurden Anwendungen von ALD zur Erzeugung komplexer Nanostrukturen vorgestellt. Ziel war es dabei über templatgestützte Verfahren definierte nanoskalige Strukturen zu erzeugen, die vor allem für Anwendungen in der heterogenen Katalyse von besonderem Interesse sind, da sie einheitliche chemische Umgebungen gewährleisten.

Am Beispiel von SBA-15 wurde zunächst demonstriert, dass das etablierte Verfahren zur Synthese von Nanokavitäten (Durchmesser 1-2 nm) auch bei reduzierter Temperatur (60 °C) möglich ist und somit auch auf Materialien mit geringerer thermischer Stabilität angewendet werden kann. Dies ermöglichte es im Folgenden, die Porenwände von ionensurgeätzten PET-Membranen mit Nanokavitäten zu dekorieren. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass die Atomlagenabscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  sowie die Verankerung von hydrophoben Calixarenmolekülen an der Oberfläche eine gezielte Manipulation der hydrophilen Eigenschaften der Membranen erlaubt. Durch Rasterkraftmikroskopie an planaren Si-Wafern konnte die Entstehung einheitlicher Nanokavitäten auf monomolekularer Ebene verfolgt und somit der Mechanismus zu deren Bildung und Formgebung validiert werden. Da keine Agglomeration von Calixarenmolekülen beobachtet werden konnte, bestätigt deren monomolekulare Dispersion das hohe Maß an Uniformität der Nanokavitäten.

Im zweiten Teil des Kapitels wurde eine neue Strategie zur Herstellung getragener  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren auf unterschiedlichen Metalloxidträgern vorgestellt. Gegenüber den weit verbreiteten Nass- und Trockenimprägnierungsverfahren zur Anreicherung von  $\text{VO}_x$  auf der Substratoberfläche bietet das hier angewendete Verfahren Vorteile hinsichtlich Dispersion und Katalysator-Träger-Wechselwirkungen. Hierbei werden  $\text{VO}_x$ -Nanopartikel mittels Atomlagenabscheidung umschichtet und unter der Ausbildung einer Interphase (V-O-M) in das Trägermaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) eingebettet. Durch die Entfernung des primären Kohlenstoffträgers wird anschließend eine Phasengrenzfläche zwischen Katalysatorspezies und Umgebung generiert. Die  $\text{VO}_x$ -Dispersion kann so weitgehend konserviert werden, wodurch eine verlängerte Lebensdauer des Katalysators bei gleichbleibend hoher Aktivität erzielt werden könnte. Untersuchungen zur Aktivität der nanostrukturierten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren wurden anhand der Partialoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd durchgeführt (siehe Kapitel 5).

---

## 5. Oxidative Dehydrogenierung von Ethanol

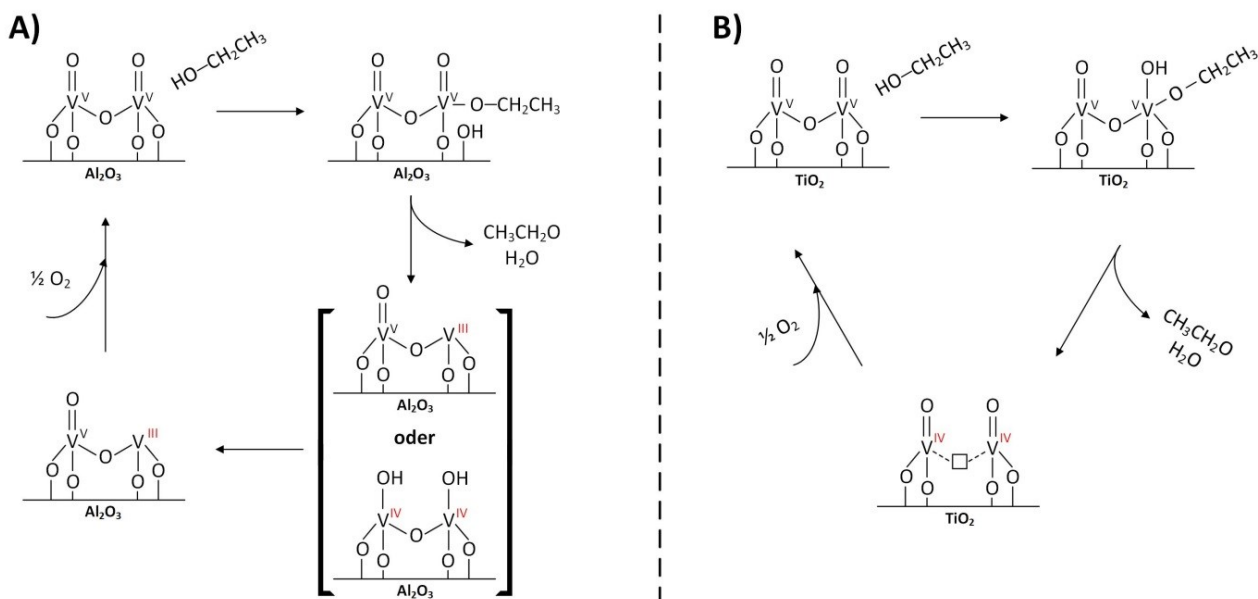
---

### 5.1. Literaturüberblick

Aufgrund der zunehmenden Verlagerung von fossilen auf nachwachsende Rohstoffe ist z.B. Ethanol ein wichtiges Kettenglied der Industrie als Grundchemikalie für die Synthese einer Vielzahl an chemischen Verbindungen geworden. 2008 betrug die weltweite Produktion an Ethanol knapp 90 Millionen Tonnen. Industrierelevante Stoffe, die daraus gewonnen werden können, sind unter anderem Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäureethylester, Diethylether und Ethylenoxid.[151] Acetaldehyd als Teil der Rohstoffkette aus der partiellen Oxidation von Ethanol findet als Lösemittel und zur Herstellung einer Bandbreite organischer Verbindungen wie etwa Crotonaldehyd und Pyridinderivaten Verwendung. Gegenwärtig wird Acetaldehyd über das Wacker-Hoechst-Verfahren in flüssiger Phase aus Ethylen synthetisiert. Jedoch sind katalytische Gasphasenreaktionen wesentlich ökonomischer und umweltfreundlicher, weshalb es erstrebenswert ist, geeignete Katalysatoren für solche Prozesse zu entwickeln. Getragene metallische und oxidische Katalysatoren stellen in diesem Zusammenhang eine vielversprechende Kompositmaterialklasse dar, die potentiell hohe Umsätze bei gleichzeitig hoher Selektivität bieten. Je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen können so im Laborexperiment Umsätze und Selektivitäten von nahezu 100 % erreicht werden.[117, 128, 151] Am Beispiel der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol über getragenen Katalysatoren haben Untersuchungen gezeigt, dass metallische Katalysatoren tendenziell die Bildung von Essigsäure begünstigen, wohingegen oxidische Katalysatoren eine höhere Selektivität zu Acetaldehyd aufweisen.[151] Weiterhin kann über die Wahl des Trägermaterials die Aktivität eines Katalysators entscheidend beeinflusst werden. Typische Trägermaterialien für getragene  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren sind z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$ , die in genannter Reihenfolge zu einer Steigerung der Aktivität in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd beitragen. Dabei gibt es unterschiedliche Effekte, die die Aktivität getragener Katalysatoren beeinflussen können. Elektronische Polarisierungseffekte des Trägermaterials haben einen Einfluss auf den ionischen Charakter der V-O-Bindungen.[128] Aktive Trägermaterialien wie z.B.  $\text{CeO}_2$ , tragen zu einer Aktivitätssteigerung bei, da sie im Gegensatz zu passiven Trägern während der Reaktion einen Redoxprozess durchlaufen.[129] Aufgrund der chemischen Verwandtschaft von Cer und Titan wurde angenommen, dass auch  $\text{TiO}_2$  als Träger disperser  $\text{VO}_x$ -Spezies während einer Reaktion einen Redoxprozess durchläuft. Jedoch konnten Kaichev *et al.* mittels *in-situ*-XPS zeigen, dass  $\text{Ti}^{4+}$  seinen Oxidationszustand während der Reaktion nicht ändert, also nicht aktiv an dieser teilnimmt.[117] Mechanistische Untersuchungen der ODH von Ethanol haben ergeben, dass V-O-M-Bindungen ( $\text{M} = \text{V}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ti}$ ) als aktive Redoxzentren während der katalytischen Reaktion fungieren.[52, 99, 118, 128]

Die von Beck *et al.* und Andrushkevich *et al.* vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen der ODH von Ethanol über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -getragenen  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren sind in Abbildung 33 dargestellt. Die Mechanismen sind hier an einer dimeren  $\text{VO}_x$ -Spezies dargestellt. In beiden Mechanismen adsorbiert Ethanol zunächst dissoziativ an ein Vanadiumzentrum. Nach Beck *et al.* verläuft dieser Schritt an einer Al-O-V-Interphasenbindung, wodurch eine Hydroxygruppe am  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger und eine V-O-C-Bindung am Vanadiumzentrum entstehen. Anschließend wird durch homolytische Spaltung ein Ethoxyradikal gebildet, welches durch Abspaltung des  $\alpha$ -H-Atoms zum Acetaldehyd oxidiert wird. Durch diesen Prozess wird das Vanadiumzentrum reduziert. Gleichzeitig desorbiert ein Wassermolekül und die Al-O-V-Interphasenbindung wird erneut hergestellt. Für die reduzierte Vanadiumspezies werden zwei Strukturen vorgeschlagen: i) die Bildung eines Vanadiumzentrums in der Oxidationsstufe +3 und ii) die Synproportionierung zu zwei Vanadiumzentren in der Oxidationsstufe +4. Durch die anschließende Reoxidation mit molekularem Sauerstoff wird der Katalysator anschließend regeneriert. Nach Andrushkevich *et al.* erfolgt die Adsorption an die Vanadylgruppe eines Vanadiumzentrums. Dabei wird die Vanadylgruppe in eine Hydroxygruppe umgewandelt. Unter Oxidation des Ethanols zu Acetaldehyd und Wasserabspaltung wird Vanadium anschließend durch die Bildung einer Sauerstoffleerstelle in einer V-O-V-Bindung reduziert. Die Regeneration erfolgt ebenfalls durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff.





**Abbildung 33.** Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd über einem getragenen  $\text{VO}_x$ -Katalysator A) nach Beck *et al.* auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger und B) nach Andrushkevich *et al.* auf einem  $\text{TiO}_2$ -Träger.[52, 128]

Basierend auf diesem Verständnis von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen kann die gezielte Synthese der aktiven  $\text{VO}_x$ -Spezies (kurzkettige Oligomere) gegenüber scheinbar weniger aktiven Spezies (langkettige Oligomere) forciert werden.[99] Die in Kapitel 4.3 erstmals vorgestellte Klasse eingebetteter  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren bietet das Potential diese Strukturen mittels Atomlagenabscheidung zu generieren und gleichzeitig zu konservieren. *Operando*-spektroskopische Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dieser Proben in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd werden im nachfolgenden Kapitel behandelt.

## 5.2. Operando-Spektroskopie

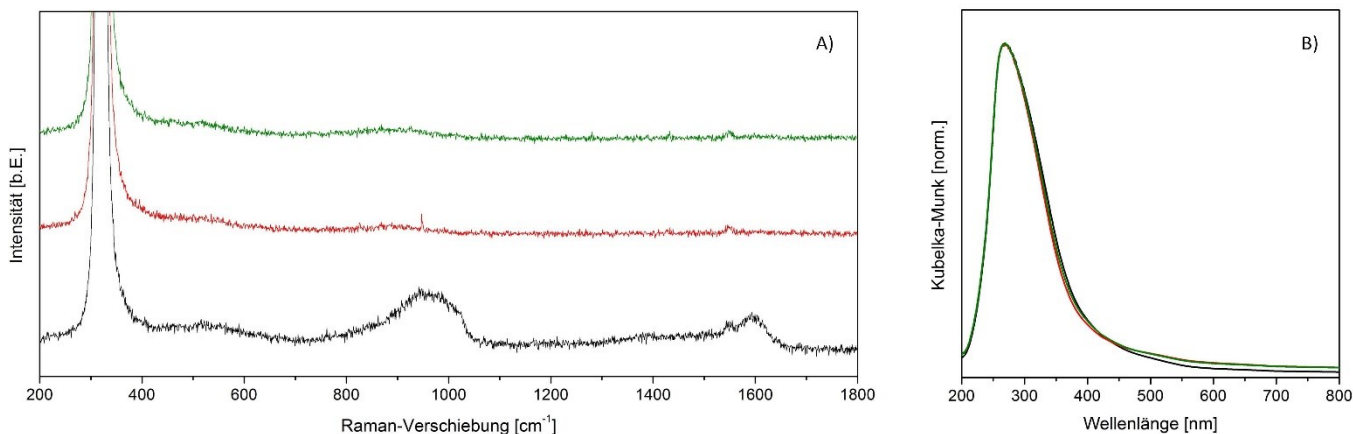
In diesem Kapitel werden die in Tabelle 7 aufgeführten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd hinsichtlich Umsatz, Selektivität und strukturellen Veränderungen der VO<sub>x</sub>-Spezies untersucht (Kapitel 5.2.1). Zu diesem Zweck wurden *operando*-UV-Raman- und -UV-Vis-Spektren der Proben während der Reaktion mit Ethanol aufgenommen. Zusätzlich wurden Spektren der Proben vor und nach der Reaktion aufgenommen. Die quantitative Gasphasenzusammensetzung wurde mittels IR-Gasphasenspektroskopie bestimmt. Um Aktivitätssteigerungen als Effekt der Nanostrukturierung der VO<sub>x</sub>-Katalysatoren hervorzuheben, werden in Kapitel 5.2.3 zudem die Ergebnisse von *operando*-Experimenten an VO<sub>x</sub>-Katalysatoren, die durch bloßes Abscheiden von VO<sub>x</sub> mittels ALD auf unterschiedlichen Trägern hergestellt wurden, vorgestellt. Neben Acetaldehyd als Hauptprodukt der ODH von Ethanol über nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren konnte CO<sub>2</sub> als einziges Nebenprodukt identifiziert werden. Die einzige Ausnahme bildete VO<sub>x</sub>-beschichtetes P25, wobei zusätzlich CO als Nebenprodukt beobachtet wurde. Um Vergleichbarkeit mit den in der Literatur diskutierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren herzustellen, wurden die TOF-Werte nach Gleichung 4 bestimmt.

### 5.2.1. Eingebettetes Vanadiumoxid

In den Abbildungen 34-49 sind die *operando*-UV-Raman- und -UV-Vis-Spektren der unterschiedlichen Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-MO (MO = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) sowie die jeweiligen relativen Gasphasenanteile von Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> gezeigt. Spektren, die vor der Reaktion aufgenommen wurden, sind in schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion in rot und Spektren nach der Reaktion in grün. Zur besseren Vergleichbarkeit der Absorptionsbanden in den UV-Vis-Spektren wurden alle Spektren auf das erste Absorptionsmaximum bei 270 nm normiert. Die intensive Bande bei 320 cm<sup>-1</sup> in den UV-Raman-Spektren der durch Kalzinieren hergestellten Proben wurde durch das CaF<sub>2</sub>-Fenster der verwendeten Reaktionszelle verursacht. Die durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Proben wurden unter Verwendung eines Saphirfensters im *operando*-Experiment vermessen. Bandenzuordnungen in den Raman- und UV-Vis-Spektren erfolgen entsprechend der in Kapitel 4.3.2 durchgeführten Charakterisierungen dieser Proben.

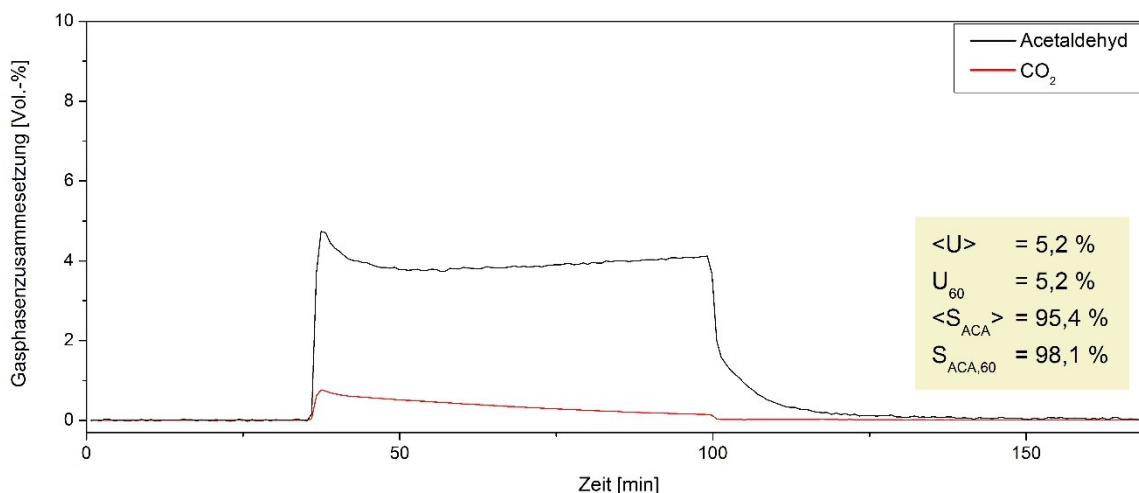
Das UV-Raman-Spektrum der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. (Abbildung 34 A)) zeigt vor der Reaktion die charakteristische Al-O-V-Interphasenbande bei 960 cm<sup>-1</sup> sowie eine breite Bande um 500 cm<sup>-1</sup>, die im Bereich der V-O-V-Schwingungen liegt. Zudem wurden Banden um 1400 und 1600 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die den D- und G-Banden von Kohlenstoff, vermutlich Überreste des Graphenoxides, zugeordnet werden konnten. Während und nach der katalysierten ODH von Ethanol konnte in den Raman-Spektren lediglich eine Bande sehr geringer Intensität der Al-O-V-Schwingungen beobachtet werden. Zur Intensitätsabnahme dieser Bande könnten zwei Prozesse beitragen. Einerseits verursacht die dissoziative Adsorption des Ethanols an der Al-O-V-Interphasenbindung während der Reaktion (siehe Abbildung 33, links) eine Abnahme der Intensität dieser Bande. Da die Regeneration der Katalysatoren bei 120 °C durchgeführt wurde, erscheint es ebenso plausibel, dass adsorbiertes Ethanol nicht vollständig aus dem Reaktionssystem entfernt wurde und die Al-O-V-Interphasenbindungen nicht vollständig regeneriert werden konnten. Dies würde ebenfalls erklären, warum die Bande auch im Spektrum nach der Reaktion nicht beobachtet wurde. Andererseits könnten durch Reaktion mit Ethanol flüchtige Ethoxy-Vanadium-Spezies gebildet werden, wodurch es zu einer irreversiblen Zersetzung von Al-O-V-Bindungen kam.[99] Die *operando*-UV-Vis-Spektren in Abbildung 34 B) zeigen ein Absorptionsmaximum bei 270 nm sowie eine Schulter im Bereich zwischen 450 und 500 nm. Während der Reaktion nahm die Absorption im Bereich zwischen 270 und 450 nm im Verhältnis leicht ab, darüber hinaus nahm sie leicht zu. Nach der Reaktion nahm die Absorption zwischen 270 und 450 nm nahezu den ursprünglichen Wert an, wohingegen oberhalb von 450 nm weiterhin eine leicht erhöhte Absorption beobachtet wurde. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass sich der relative Anteil oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies während des Katalyseprozesses teilweise reversibel veränderte. Gleichzeitig deutet erhöhte Absorption im Bereich 500-800 nm auf reduziertes Vanadium hin. Nach Burcham *et al.* werden durch Absorption in diesem Wellenlängenbereich d-d-Übergänge reduzierter V<sup>3+</sup>/V<sup>4+</sup>-Spezies angeregt.[152] Erhöhte Absorption zwischen 500 und 800 nm unter Reaktionsbedingungen konnte ebenfalls in den *operando*-UV-Vis-Spektren aller anderen nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren beobachtet werden

(siehe Abbildungen 36, 39, 42, 45 und 47). Dass in den UV-Vis-Spektren auch nach der Regenerationsphase erhöhte Absorption >500 nm beobachtet wurde könnte darauf hindeuten, dass einige VO<sub>x</sub>-Spezies irreversibel reduziert wurden und somit nicht alle VO<sub>x</sub>-Spezies zu der Aktivität des Katalysators beitragen. Die Bildung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf dem Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. aufgrund der fehlenden charakteristischen Banden in den Raman-Spektren nicht anzunehmen. Zudem unterstützen die nur geringfügigen Veränderungen im Profil der Absorptionsbanden in den *operando*-UV-Vis-Spektren die strukturelle Beständigkeit der VO<sub>x</sub>-Spezies und somit das in Abbildung 24 dargestellte Prinzip zur Herstellung eingebetteter VO<sub>x</sub>-Katalysatoren.



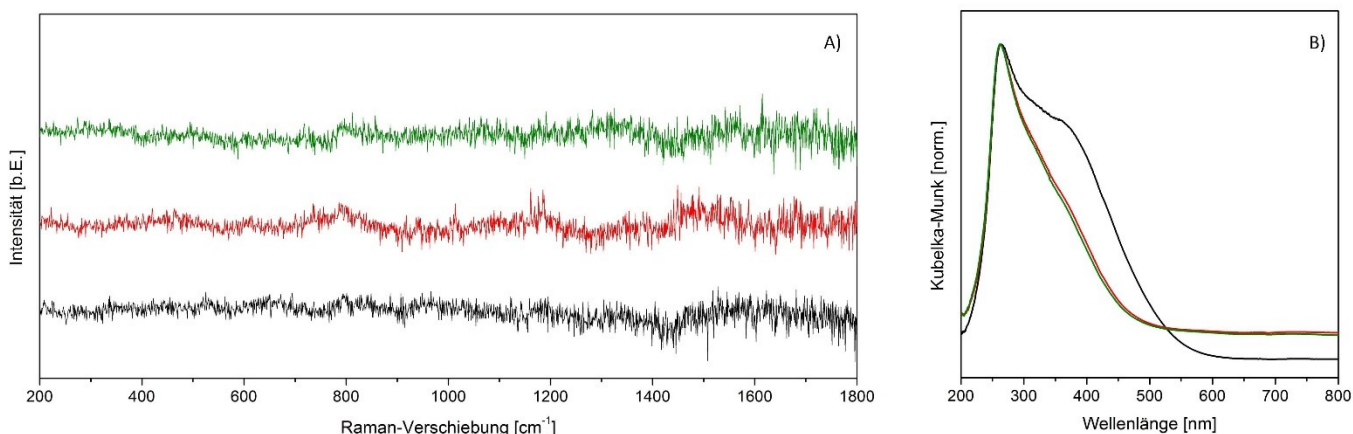
**Abbildung 34.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probertemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

Die Gasphasenanalyse (Abbildung 35) ergab einen mittleren Ethanolumsatz von 5,2 % während einer Zeitdauer von 60 min. Die mittlere Selektivität zu Acetaldehyd betrug 95,4 %. In den ersten Minuten der Reaktion wurde ein erhöhter Umsatz von Ethanol zu Acetaldehyd beobachtet. Die Selektivität zu CO<sub>2</sub> nahm während der Katalysephase konstant ab. Nach 60 min Reaktionszeit betrug der Umsatz unverändert 5,2 %, wohingegen die Selektivität auf 98,1 % stieg. Der anfänglich erhöhte Umsatz zu Acetaldehyd deutet die Gegenwart einer besonders aktiven VO<sub>x</sub>-Spezies an der Katalysatoroberfläche an, die durch den ersten Kontakt mit Ethanol irreversibel verändert wurde, wodurch die Aktivität des Katalysators vermindert wurde. Unter Berücksichtigung der *operando*-UV-Vis-Spektren ist anzunehmen, dass die Ursache hierfür die Umwandlung kurzkettiger in länger-kettige oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies war. Diese Interpretation ist konsistent mit den Beobachtungen von Waleska *et al.*, die für mono- und oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies die höchste katalytische Aktivität vorhersagen.[99]



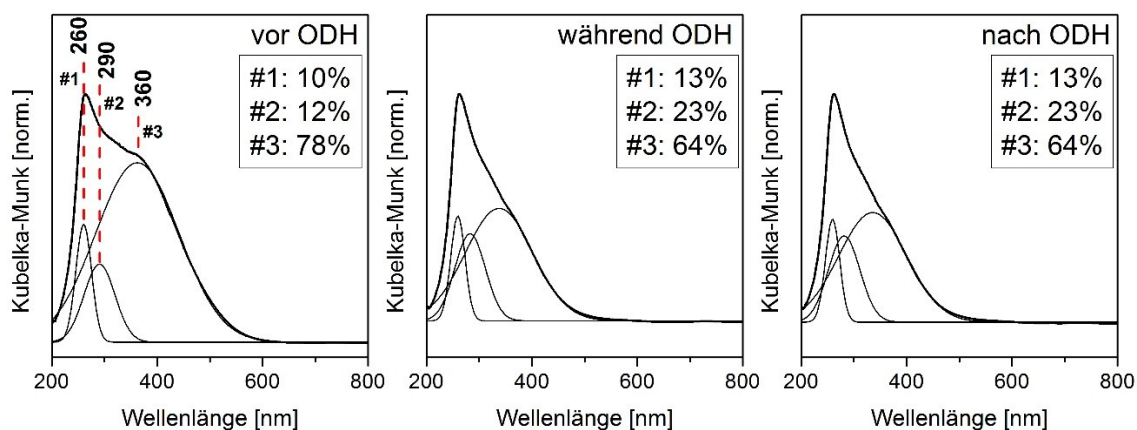
**Abbildung 35.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und  $\text{CO}_2$  während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Kalz.}$

Die *operando*-UV-Raman- und -UV-Vis-Spektren des Katalysators  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Ozon}$  sind in Abbildung 36 dargestellt. In den Raman-Spektren konnten wie zuvor in Abbildung 29 b), vermutlich aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche von  $32 \text{ m}^2/\text{g}$ , keine Banden beobachtet werden. In den normierten UV-Vis-Spektren zeigen sich deutliche Unterschiede vor, während und nach der Reaktion. Während das Spektrum vor der Reaktion neben dem Absorptionsmaximum bei  $260 \text{ nm}$  eine intensive Schulter bei  $400 \text{ nm}$  aufweist, wobei sich die Absorption bis etwa  $550 \text{ nm}$  erstreckt, nahm die Intensität dieser Absorptionsbande während der Reaktion deutlich ab und wurde auch durch die Regenerationsphase nicht wiederhergestellt. Somit setzte sich die  $\text{VO}_x$ -Population vor der Reaktion aus  $\text{VO}_4$ -Monomeren sowie kurz- und langkettigen  $\text{VO}_x$ -Oligomeren zusammen.  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite werden aufgrund der fehlenden Banden im Vis-Raman-Spektrum (siehe Abbildung 29 b)) ausgeschlossen. Während der Reaktion wurde eine deutliche Abnahme der Absorption oberhalb von  $260 \text{ nm}$  beobachtet, die darauf schließen lässt, dass der relative Anteil oligomerer Spezies abnahm. Es kam daher beim Kontakt mit Ethanol zu einer irreversiblen Abnahme verketteter  $\text{VO}_x$ -Spezies. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von Waleska *et al.* beobachtet. Als Grund hierfür wird angegeben, dass durch Reaktion von Ethanol mit instabilen, langkettigen  $\text{VO}_x$ -Spezies eine flüchtige Ethoxy-Vanadium-Spezies gebildet wird, wodurch kürzerkettige  $\text{VO}_x$ -Fragmente als Zersetzungsprodukt an der Oberfläche zurückbleiben.[99]



**Abbildung 36.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probertemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

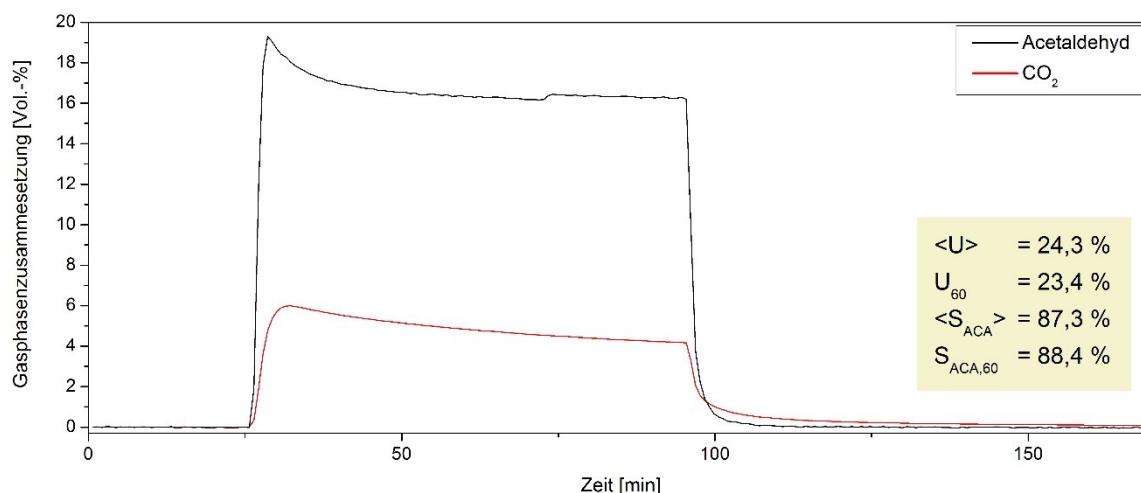
Unterstützend wurden Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren durchgeführt. Diese sind in Abbildung 37 dargestellt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind konsistent mit der These von Waleska *et al.* (s.o.). Während der relative Anteil des Signals bei 260 nm (VO<sub>4</sub>-Monomere) während des gesamten Experimentes mit etwa 10 % nahezu konstant blieb, nahm der Anteil des Signals bei 360 nm (langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere) von 78 auf 64 % ab. Gleichzeitig nahm der Anteil des Signals bei 290 nm (kurzkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere) von 12 auf 23 % zu.



**Abbildung 37.** Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon, die vor, während und nach der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol aufgenommen wurden. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf den relativen Anteil der jeweiligen Signalfäche an der Summe aller Signalfächen.

Über die IR-Gasphasenanalyse (Abbildung 38) konnte der mittlere Umsatz von Ethanol während einer Reaktionsdauer von 60 min zu 24,3 %, bei einer Selektivität von 87,3 % zu Acetaldehyd, bestimmt werden. Wie zuvor im *operando*-Experiment an der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. beobachtet, war auch über dieser Probe ein anfänglich erhöhter Umsatz zu Acetaldehyd zu beobachten (Vergleich siehe Abbildung 35). Es ist daher zu vermuten, dass auch in dieser Probe vor dem ersten Kontakt mit Ethanol eine VO<sub>x</sub>-Spezies mit erhöhter Aktivität vorlag, die durch die Reaktion mit Ethanol irreversibel verändert wurde und somit die Leistung des Katalysators nachhaltig verringerte. Entsprechend den Veränderungen im Profil der Absorptionsbanden in den UV-Vis-Spektren während der Reaktion, konnte diese Aktivitätsverringern auf die irreversible Abnahme des Anteils oligomerer

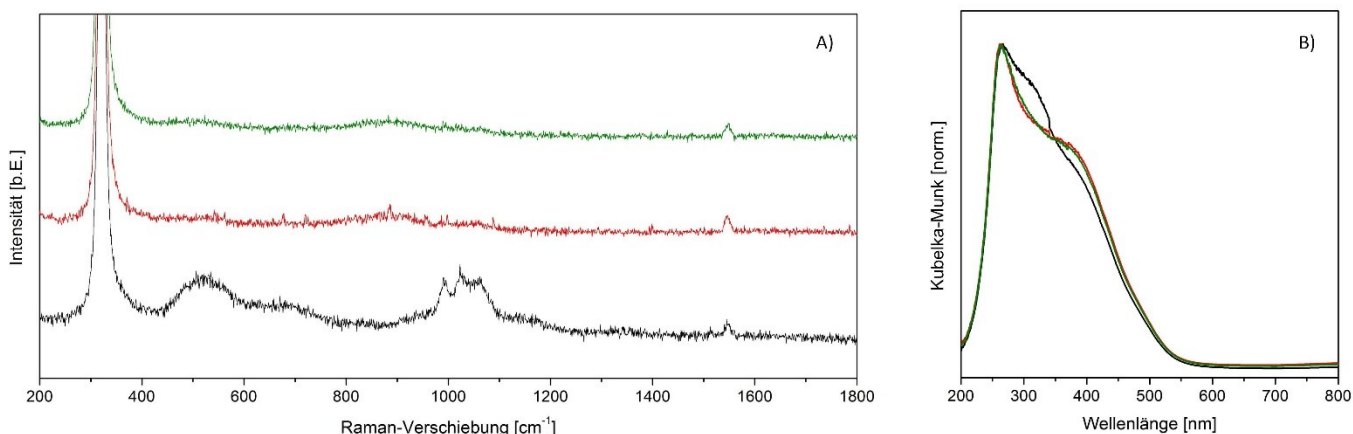
VO<sub>x</sub>-Spezies in Verbindung gebracht werden. Nach 60 min Reaktionszeit hatte sich der Umsatz bei 23,4 % stabilisiert, wobei eine kontinuierliche Verringerung des CO<sub>2</sub>-Anteils in der Gasphase beobachtet wurde. Die Selektivität zu Acetaldehyd verzeichnete nach 60 min eine leichte Steigerung auf 88,4 %.



**Abbildung 38.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon.

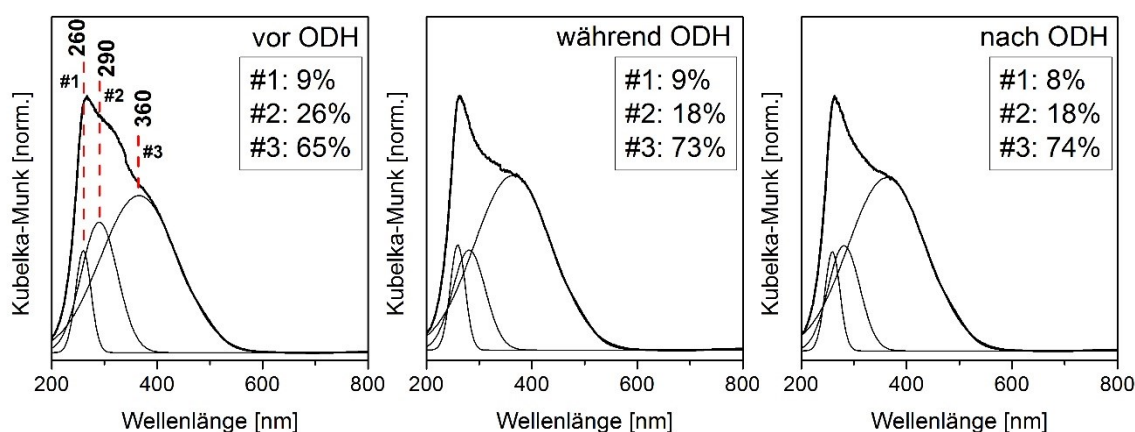
Das Raman-Spektrum der dehydratisierten Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. (Abbildung 39 A)) weist die zuvor diskutierten Banden bei 500 und 700 cm<sup>-1</sup> sowie eine Überlagerung mehrerer Banden um 1000 cm<sup>-1</sup> auf, die V-O-V-, Si-O-V- und V=O-Schwingungen zugeordnet werden konnten. Die Bande bei 990 cm<sup>-1</sup> konnte der V=O-Schwingung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugeordnet werden und impliziert somit die Präsenz von Kristalliten (s.o.). Während und nach der Reaktion verschwanden diese Banden vollständig. Lediglich eine breite Bande um 900 cm<sup>-1</sup> mit geringer Intensität konnte im Spektrum während der Reaktion und auch in der Regenerationsphase beobachtet werden – vermutlich hervorgerufen durch Si-O-V-Interphasenschwingungen.[60] Dies deutet an, wie zuvor auch in den *operando*-UV-Raman-Spektren des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz., dass die dissoziative Adsorption des Ethanols an V-O-M-Bindungen (M = Si, V) stattfand und möglicherweise flüchtige Ethoxy-Vanadium-Spezies gebildet wurden. Die *operando*-UV-Vis-Spektren in Abbildung 39 B) zeigen vor, während und nach der Reaktion ein Absorptionsmaximum bei 260 nm sowie eine Schulter bei 360 nm, wobei sich die Absorption bis etwa 550 nm erstreckt. Zusätzlich zeigt das Spektrum vor der Reaktion eine weitere Schulter bei 290 nm. Durch Zuschalten des Ethanols veränderte sich das Spektrum nachhaltig. Während die Schulter bei 290 nm vollständig verschwand, nahm die Intensität der Bande zwischen 370 und 500 nm zu. Es ist daher anzunehmen, dass auch bei diesem Katalysator der erste Kontakt mit Ethanol eine irreversible Zersetzung oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies verursachte. Interessanterweise scheinen auf diesem Katalysator-Träger-System kurzketten oligomere VO<sub>x</sub>-Spezies, denen eine hohe Aktivität in der ODH von Ethanol zugeschrieben wird, instabil, wie das Verschwinden der Bande um 290 nm unter Reaktionsbedingungen anzeigt.[99] Auch während der Regenerationsphase konnte der Ausgangszustand nicht wiederhergestellt werden. Das Spektrum nach der Regenerationsphase zeigt keine Veränderungen gegenüber dem, das unter Reaktionsbedingungen aufgenommen wurde.





**Abbildung 39.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probertemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

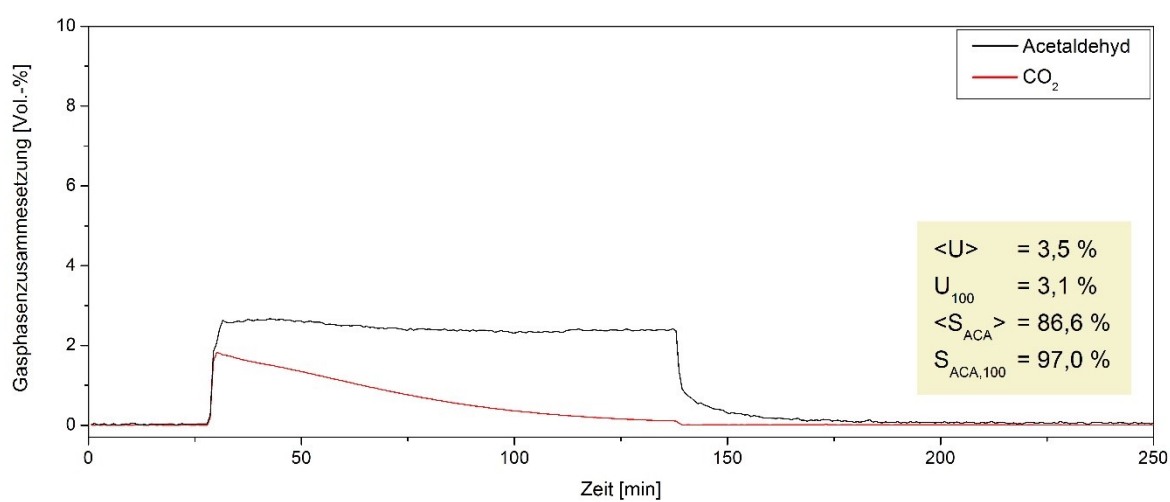
Die Ergebnisse von Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 40 dargestellt. Diese bestätigten die Abnahme des relativen Anteils des Signals bei 290 nm von 26 auf 18 % während der Reaktion. Gleichzeitig verzeichnete das Signal bei 360 nm einen Anstieg des relativen Anteils von 65 auf 73 %. Diese Beobachtungen unterstützen die Vermutung, dass kurzkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere auf diesem Katalysator-Träger-System instabil sein könnten. Grund hierfür könnte die relativ schwache Bindung zwischen VO<sub>x</sub> und SiO<sub>2</sub> sein, die Agglomeration unter Reaktionsbedingungen begünstigen könnte. [130] Der relative Anteil des Signals bei 260 nm blieb während des gesamten Experimentes mit etwa 9 % nahezu konstant.



**Abbildung 40.** Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz., die vor, während und nach der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol aufgenommen wurden. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf den relativen Anteil der jeweiligen Signalfäche an der Summe aller Signalfächen.

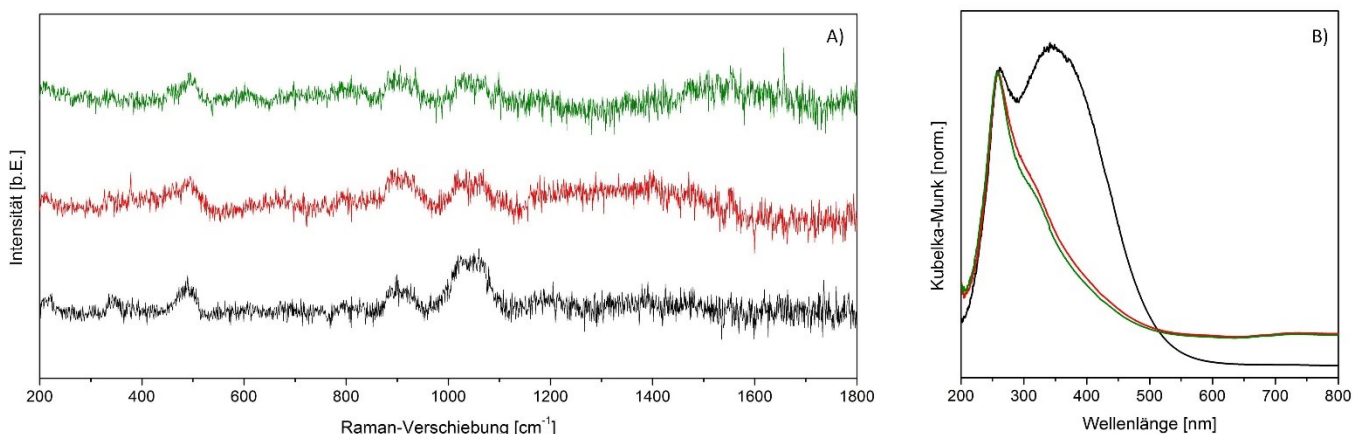
Der Umsatz von Ethanol, gemittelt über eine Reaktionsdauer von 100 min, betrug 3,5 %, bei einer Selektivität von 86,6 % zu Acetaldehyd (Abbildung 41). Dabei war die Bildung von Acetaldehyd über den gesamten Zeitraum konstant, während die Bildung von CO<sub>2</sub> konstant abnahm. So erreichte die Selektivität zu Acetaldehyd am Ende der Reaktion 97 %. Der Umsatz verringerte sich durch die konstante Bildung von Acetaldehyd und dem nahezu vollständigen Wegfall von CO<sub>2</sub> als Nebenprodukt auf 3,1 %. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen VO<sub>x</sub>-Katalysatoren auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger, wurde hierbei kein initial erhöhter Umsatz zu Acetaldehyd beobachtet.

Dennoch fand eine irreversible Veränderung von  $\text{VO}_x$ -Strukturen statt, wie die *operando*-UV-Vis-Spektren nahelegen. Obwohl kurzkettigen  $\text{VO}_x$ -Oligomeren auf SBA-15 von Waleska *et al.* eine hohe katalytische Aktivität in der ODH von Ethanol zugeschrieben wird, bewirkte deren teilweise Agglomeration unter Reaktionsbedingungen zugunsten der Bildung längerkettiger Oligomere in den hier untersuchten eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren keine Verminderung des Umsatzes zu Acetaldehyd, jedoch scheinbar eine Erhöhung der Selektivität.[99] Diese Beobachtungen legen nahe, dass in diesen Katalysatoren vor allem längerkettige oligomere  $\text{VO}_x$ -Spezies für eine hohe Selektivität zu Acetaldehyd verantwortlich sein könnten.  $\text{VO}_x$ -Verkettungen mit geringer Anzahl an V-O-V-Bindungen könnten bei ebenfalls hoher katalytischer Aktivität eine höhere Selektivität zu  $\text{CO}_2$  als Produkt der Totaloxidation von Ethanol aufweisen. Möglicherweise könnte die hohe Selektivität zu Acetaldehyd jedoch auch auf monomere  $\text{VO}_4$ -Monomere zurückgeführt werden, da die *operando*-UV-Vis-Spektren nahelegen, dass deren relativer Anteil über die gesamte Dauer des *operando*-Experimentes nahezu konstant war.



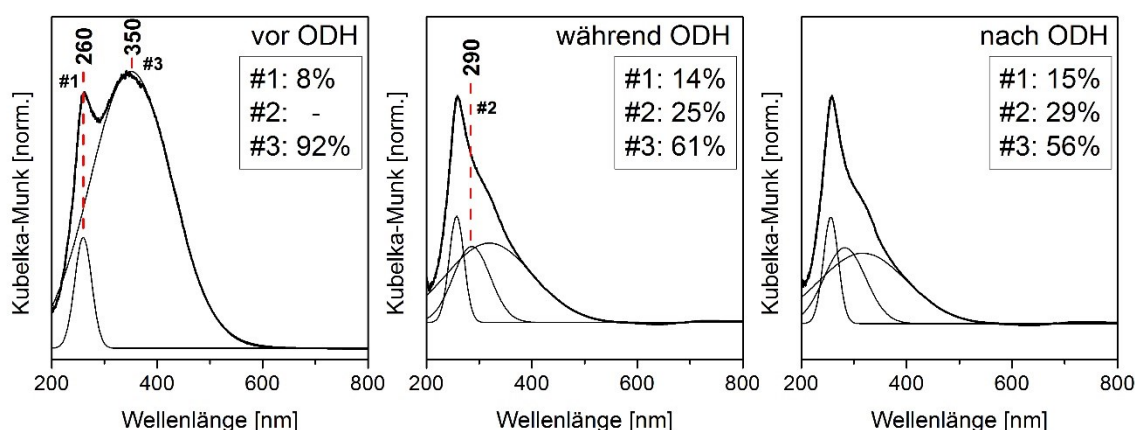
**Abbildung 41.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und  $\text{CO}_2$  während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Kalz.

Die *operando*-UV-Raman-Spektren der Probe  $1x\text{VO}_x$ -in- $\text{SiO}_2$ -Ozon (Abbildung 42 A)) zeigen Banden bei 490, 900 und zwischen 1000 und 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Wie zuvor beschrieben, können die beiden Banden bei 490 und 900  $\text{cm}^{-1}$  V-O-V- und Si-O-V Schwingungen zugeordnet werden. Zu der breiten Bande  $>1000 \text{ cm}^{-1}$  tragen sowohl V=O-Streckschwingungen um 1030  $\text{cm}^{-1}$  als auch Si-O-V-Interphasenschwingungen um 1060  $\text{cm}^{-1}$  bei. Während und nach der Reaktion mit Ethanol konnten diese Banden nahezu unverändert beobachtet werden. Lediglich die Bande  $>1000 \text{ cm}^{-1}$  verlor an Intensität. Dieses Verhalten konnte bei keiner der zuvor untersuchten Proben beobachtet werden, bei denen die Reaktion mit Ethanol scheinbar das Verschwinden aller Raman-Banden verursachte (siehe Abbildungen 34, 36 und 39). Die *operando*-UV-Vis-Spektren zeigen vor der Reaktion in dehydratisiertem Zustand neben dem ersten Intensitätsmaximum bei 260 nm ein zweites Intensitätsmaximum bei 350 nm, das während der Reaktion mit Ethanol nahezu vollständig verschwand und sich nur noch als leichte Schulter aus der auslaufenden Absorptionsbande hervorhob. Vor der Reaktion erstreckte sich die Absorptionsbande von etwa 200-550 nm. Während der Reaktion und in der Reaktionsphase erstreckte sich der Absorptionsbereich nur bis etwa 450 nm. Wie oben beschrieben, kann dies auf den Abbau verketteter  $\text{VO}_x$ -Spezies durch Bildung einer flüchtigen Ethoxy-Vanadium-Spezies zurückgeführt werden. Wie die *operando*-UV-Vis-Spektren bestätigen, nahm während der katalysierten ODH von Ethanol demnach der relative Anteil monomerer und kurzkettiger oligomerer  $\text{VO}_x$ -Spezies zu. Das UV-Vis-Spektrum des Katalysators nach der Regenerationsphase zeigt nur geringfügige Veränderungen gegenüber dem während der ODH. Für Absorption bei Wellenlängen  $>260 \text{ nm}$  wurde eine leichte Intensitätsabnahme verzeichnet, die andeutet, dass der Oligomerisierungsgrad weiter abnahm.[55]



**Abbildung 42.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Proben temperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

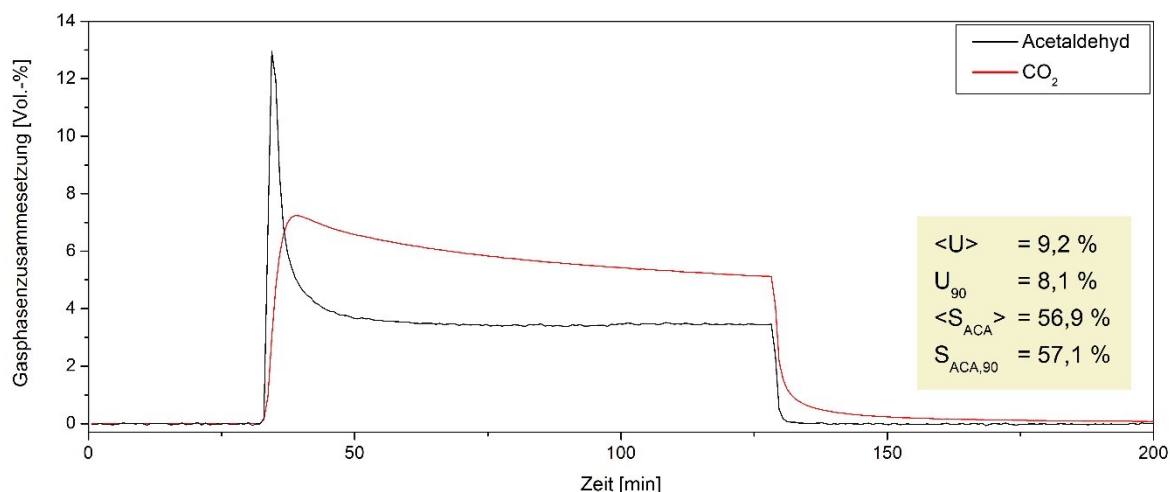
Die Ergebnisse der Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren in Abbildung 43 bestätigen die tendenzielle Zersetzung langkettiger VO<sub>x</sub>-Oligomere während der ODH von Ethanol zu kürzerkettigen Oligomeren sowie VO<sub>4</sub>-Monomeren. Während die Signalanpassung vor der Reaktion lediglich zwei Beiträge bei 260 und 350 nm vermuten lässt, ergab die Signalanpassung unter Reaktionsbedingungen einen weiteren Beitrag bei 290 nm, der eine Abnahme des mittleren Oligomerisierungsgrades andeutet. Gleichzeitig konnte eine Erhöhung des relativen Anteils des Signals bei 260 nm von 8 auf 14 % beobachtet werden. In der Regenerationsphase zeigen die einzelnen Beiträge der Signalanpassungen eine weitere Abnahme des relativen Anteils des Signals bei 350 nm zu Gunsten des Signals bei 290 nm und legen somit die weitere Abnahme des mittleren Oligomerisierungsgrades nahe. Der relative Anteil des Signals bei 260 nm stieg leicht auf 15 % an.



**Abbildung 43.** Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon, die vor, während und nach der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol aufgenommen wurden. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf den relativen Anteil der jeweiligen Signalfäche an der Summe aller Signalfächen.

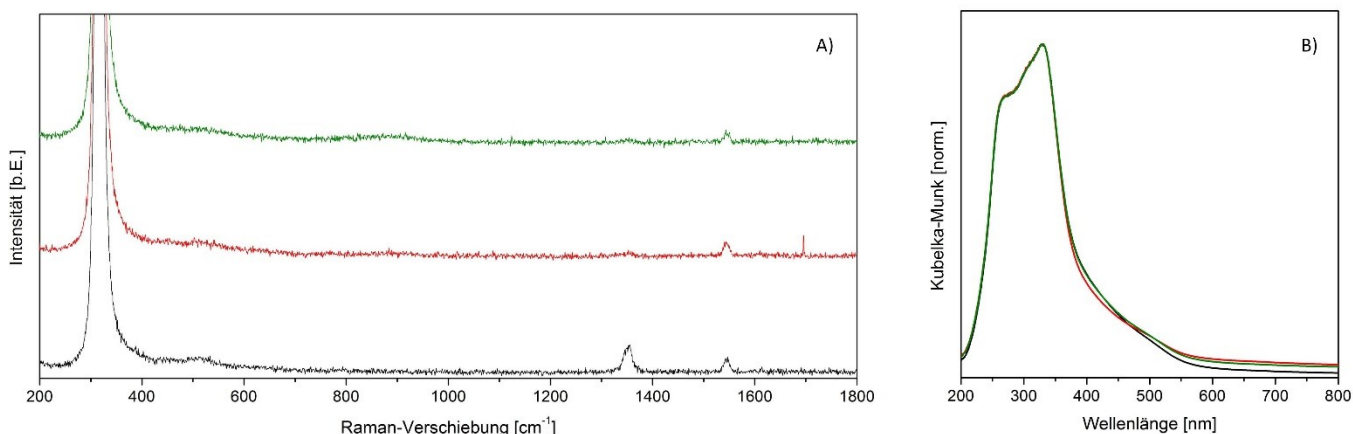
Die IR-Gasphasenanalyse (Abbildung 44) zeigte einen initial erhöhten Umsatz zu Acetaldehyd, der dem Verhalten der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ähnlich ist (Abbildungen 35 und 38). Der Effekt ist jedoch bei dem Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon wesentlich stärker ausgeprägt. Während der Acetaldehydanteil in der Gasphase während der Reaktion etwa 4 Vol.-% betrug, lag er am Anfang der Reaktion bei >12 Vol.-%. Somit war der anfängliche Umsatz

zu Acetaldehyd um etwa 200 % erhöht. Gleichzeitig betrug die Selektivität nahezu 100 %. Der mittlere Umsatz von Ethanol betrug 9,2 %, bei einer mittleren Selektivität von 56,6 % zu Acetaldehyd. Nach 90 min Reaktionszeit betrugen Umsatz und Selektivität 8,1 und 57,1 %, bedingt durch eine kontinuierliche Abnahme der Bildung von CO<sub>2</sub>. In Übereinstimmung mit den *operando*-UV-Vis-Spektren sowie der IR-Gasphasenanalyse der ODH von Ethanol über dem Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. (Abbildungen 39 und 41) unterstützt die *operando*-Diagnostik des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon die These der höheren Aktivität und Selektivität zu Acetaldehyd mit steigendem Oligomerisierungsgrad der VO<sub>x</sub>-Spezies.



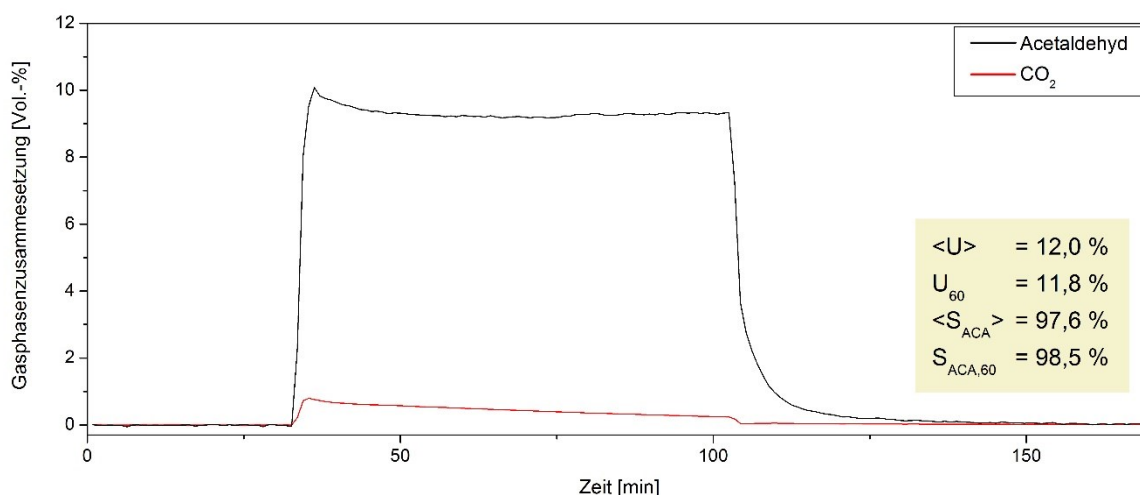
**Abbildung 44.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon.

Die *operando*-UV-Raman-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. (Abbildung 45) werden von dem Signal des CaF<sub>2</sub>-Fensters der Reaktionszelle bei 320 cm<sup>-1</sup> dominiert. Daneben wurden zwei scharfe Banden bei 1354 und 1544 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die durch Rückstände von Bornitrid im Reaktionstiegel und molekularem Sauerstoff verursacht wurden.[146, 147] Lediglich eine Bande geringer Intensität um 500 cm<sup>-1</sup>, hervorgerufen durch V-O-V-Schwingungen (siehe Tabelle 9), zeugten von der Gegenwart von VO<sub>x</sub>. Darüber hinaus zeigen die Spektren keine weiteren Banden, vermutlich aufgrund der hohen Absorption des TiO<sub>2</sub>-Trägermaterials im UV-Bereich (siehe Abbildung 32 i)). Aufgrund intensiver Absorption in den UV-Vis-Spektren im Bereich >200-400 nm sowie einer Schulter bei 460 nm, konnte auf die Gegenwart mono- und oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies geschlossen werden (s.o.). Durch Anlegen der Reaktionsbedingungen änderte sich das Spektrum nur geringfügig. Während der ODH von Ethanol nahm die Absorption im Bereich zwischen 400 und 450 nm leicht ab, wohingegen sie im Bereich >450 nm leicht zunahm. In der Regenerationsphase konnten die relativen Bandenintensitäten im Bereich 200-450 nm wiederhergestellt werden. Darüber hinaus ging die in der Reaktionsphase erhöhte Intensität nur leicht zurück. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass unter Reaktionsbedingungen die teilweise Agglomeration von kurzkettigen zu längerkettigen oligomeren VO<sub>x</sub>-Spezies einsetzte. Wie der Vergleich der UV-Vis-Spektren während und nach der Reaktion zeigt, verlief dieser Prozess weitgehend reversibel.



**Abbildung 45.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probentemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

Die IR-Gasphasenanalyse (Abbildung 46) lieferte einen mittleren Umsatz von 12 % und eine Selektivität von 97,6 % zu Acetaldehyd. Über eine Reaktionszeit von 60 min stabilisierten sich Umsatz und Selektivität zu 11,8 % und 98,5 %. Wie bei allen anderen untersuchten eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren nahm auch hier die Selektivität zu CO<sub>2</sub> über die Reaktionszeit ab. Gegen Ende der Reaktion lieferte der Katalysator eine nahezu selektive Umsetzung von Ethanol zu Acetaldehyd. Auch an diesem Katalysator wurde ein anfänglich leicht erhöhter Umsatz zu Acetaldehyd beobachtet, dieser war jedoch verglichen mit dem der zuvor getesteten Katalysatoren wesentlich geringer. Die *operando*-UV-Vis-Spektren bestätigten in diesem Zusammenhang, dass der Kontakt mit Ethanol nur geringfügige, reversible strukturelle Veränderungen der VO<sub>x</sub>-Spezies verursachte. Dies lässt auf eine starke Wechselwirkung zwischen VO<sub>x</sub> und TiO<sub>2</sub> schließen und unterstützt das in Abbildung 24 präsentierte Schema zur Herstellung eingebetteter VO<sub>x</sub>-Spezies.

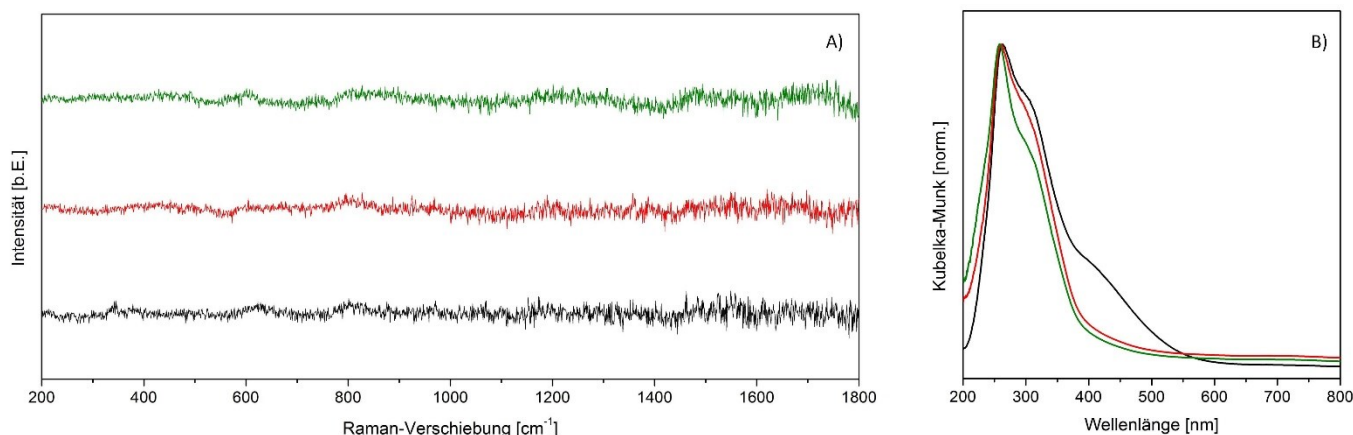


**Abbildung 46.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz.

Die *operando*-UV-Raman-Spektren des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon (Abbildung 47 A)) zeigen wie auch die der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. in Abbildung 45 A) aufgrund von Absorptionseffekten keine Banden des VO<sub>x</sub>. In den *operando*-UV-Vis-Spektren ist eine deutliche Dynamik mit Veränderungen in der Gasphase zu erkennen.



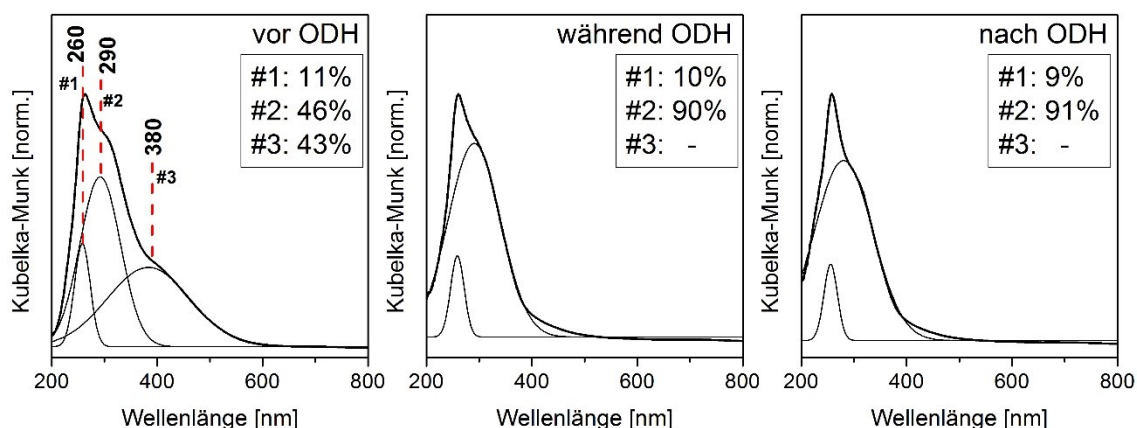
Während das Spektrum des dehydratisierten Katalysators Absorption im Bereich von 200-550 nm zeigt, verschob sich die Absorptionskante während der Reaktion, aufgrund der Zersetzung langkettiger VO<sub>x</sub>-Oligomere durch flüchtige Ethoxy-Vanadium-Spezies, auf etwa 450 nm.[99] Die relativen Bandenintensitäten im Bereich 200-350 nm blieben unter ODH-Bedingungen gegenüber denen vor der Reaktion nahezu unverändert. Entsprechend blieb das Verhältnis von Monomeren zu Oligomeren weitestgehend konstant. In der Regenerationsphase konnte beobachtet werden, dass die Absorptionsschulter um 310 nm deutlich an Intensität verlor. Scheinbar wurde hierbei der Abbau oligomerer Spezies zu Gunsten von VO<sub>4</sub>-Monomeren begünstigt. Es wäre denkbar, dass aus der Zersetzung von langkettigen VO<sub>x</sub>-Oligomeren unter Reaktionsbedingungen instabile kürzerkettige Oligomere resultierten, welche anschließend während der Regenerationsphase weiter zu Monomeren abgebaut wurden.



**Abbildung 47.** A) *Operando*-UV-Raman-Spektren und B) *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probertemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>. Während der Reaktion: 91 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub>, 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-% N<sub>2</sub>, 8 Vol.-% O<sub>2</sub> gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde. Zur besseren Übersicht sind die UV-Raman-Spektren mit Versatz in y-Richtung dargestellt. Die UV-Vis-Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

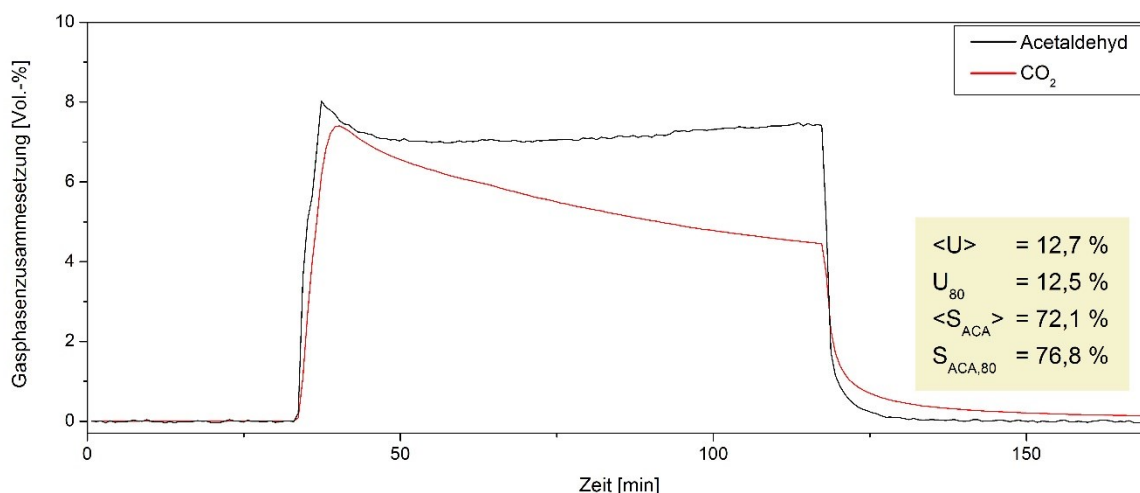
In Abbildung 48 sind die Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren dargestellt. Diese zeigen, dass der relative Anteil des Signals bei 260 nm während des gesamten Experimentes nahezu konstant etwa 10 % betrug. Vor der Reaktion konnte ein Beitrag bei 380 nm beobachtet werden, der auf langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere schließen lässt (s.o.) und während der ODH von Ethanol vollständig verschwand. Daraus resultierte ein Anstieg des relativen Anteils des Signals bei 290 nm von 46 auf 90 %. Es erscheint somit schlüssig, dass langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere unter Reaktionsbedingungen instabil waren und zu kürzerkettigen Oligomeren abgebaut wurden. Während der Regenerationsphase veränderten sich die relativen Anteile der beiden Beiträge bei 260 und 290 nm nur geringfügig.





**Abbildung 48.** Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon, die vor, während und nach der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol aufgenommen wurden. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf den relativen Anteil der jeweiligen Signalfäche an der Summe aller Signalfächen.

Das zuvor beschriebene leichte Überspringen der Bildung von Acetaldehyd nach Anlegen der Reaktionsbedingungen wurde auch für den Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon beobachtet (Abbildung 49). Über 80 min Reaktionszeit betrug der mittlere Umsatz 12,7 %. Die mittlere Selektivität zu Acetaldehyd betrug 72,1 %. Auch hier wurde eine kontinuierliche Abnahme der Selektivität zu CO<sub>2</sub> beobachtet. Nach 80 min betrug der Ethanolumsatz nahezu unverändert 12,5 %, wohingegen die Selektivität zu Acetaldehyd auf 76,8 % gestiegen war.



**Abbildung 49.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon.

Die Ergebnisse der *operando*-Experimente während der ODH von Ethanol über eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Neben den gemittelten Umsätzen und Selektivitäten zu Acetaldehyd sind zusätzlich die mittleren TOF-Werte angegeben, um Vergleichbarkeit hinsichtlich der Auswirkungen sowohl zwischen den unterschiedlichen Trägermaterialien als auch der Art der thermischen Nachbehandlung zu schaffen.

**Tabelle 11.** Übersicht über die gemittelten Werte für Umsatz, Selektivität zu Acetaldehyd und TOF-Werte der eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren für die ODH von Ethanol bei 120 °C.

Probe	U <sub>EtOH</sub> [%]	S <sub>ACA</sub> [%]	v <sub>TOF</sub> [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kalz.	5,2	95,4	1,30
1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ozon	24,3	87,3	9,46
1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Kalz.	3,5	86,6	0,44
1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Ozon	9,2	56,9	4,54
1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Kalz.	12,0	97,6	4,14
1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Ozon	12,7	72,1	8,49

Die spektroskopische Analyse der eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren auf den Trägermaterialien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> in der ODH von Ethanol hat ergeben, dass Umsatz und Selektivität stark von der Wahl des Trägermaterials sowie der Art der thermischen Nachbehandlung abhängen. Hierbei zeigte sich der Trend, dass kalzinierte Proben tendenziell höhere Selektivitäten zu Acetaldehyd aufwiesen, wohingegen mit Ozon behandelte Proben höhere Umsätze erzielten. Eine Ausnahme bildete der Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz., der einen ähnlichen Umsatz, wie der Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon bei gleichzeitig nahezu 100 % Selektivität zu Acetaldehyd vereinte. Allerdings korrelieren Umsatz und Selektivität miteinander und hängen auch von der eingesetzten Menge des Katalysators ab. Um diese Abhängigkeiten zu eliminieren, wurden die TOF-Werte über alle Vanadiumatome auf den Proben gemittelt. Hierbei bestätigte sich der oben beschriebene Trend, dass durch Kalzinieren hergestellte Proben geringere Umsätze, jedoch höhere Selektivitäten zu Acetaldehyd erzielen. Die TOF-Werte der in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies betrugen 1,30 (Kalz.) und 9,46\*10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Ozon). Die in SiO<sub>2</sub> eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies wiesen geringere TOF-Werte von 0,44 (Kalz.) und 4,54\*10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Ozon) auf. In TiO<sub>2</sub> eingebettete VO<sub>x</sub>-Spezies zeigten im Experiment TOF-Werte von 4,14 (Kalz.) und 8,49\*10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (Ozon). Somit war der TOF-Wert des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. wesentlich höher, als die der ebenfalls durch Kalzinieren hergestellten Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. Der TOF-Wert des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon war hingegen mit der der anderen durch Behandlung mit Ozon hergestellten Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon vergleichbar. Es ist anzunehmen, dass die Aktivität des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. durch eine besonders starke Wechselwirkung zwischen VO<sub>x</sub> und TiO<sub>2</sub> gesteigert wurde. Dieser Effekt könnte durch i) die erfolgreiche Einbettung der VO<sub>x</sub>-Spezies in die TiO<sub>2</sub>-Matrix oder ii) die teilweise Kristallisation, ausgelöst durch den Kalzinierungsprozess, erklärt werden. Es ist zudem möglich, dass beide Effekte zu der Aktivitätssteigerung beitrugen.

Der Vergleich der *operando*-UV-Vis-Spektren aller in diesem Kapitel untersuchten Proben ergab deutliche Unterschiede im Profil der Absorptionsbanden vor, während und nach der Reaktion mit Ethanol, die scheinbar mit der Art der thermischen Nachbehandlung korrelierten. Während der *operando*-Experimente wurden in den UV-Vis-Spektren der durch Kalzinieren hergestellten Katalysatoren nur geringe Veränderungen beobachtet. Gleichzeitig zeigten die UV-Vis-Spektren der durch thermische Behandlung mit Ozon hergestellten Katalysatoren deutliche Veränderungen unter Reaktionsbedingungen. Entgegen den *operando*-UV-Vis-Spektren waren in den *operando*-UV-Raman-Spektren aller getesteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren deutliche Veränderungen unter Reaktionsbedingungen sichtbar. Nach dem Zuschalten des Ethanols in der Gasphase über dem Katalysator konnten keine Raman-Banden des VO<sub>x</sub> mehr beobachtet werden. Grund hierfür könnten unterschiedliche Informationstiefen von UV-Vis- und UV-Raman-Spektroskopie sein. Schätzungsweise beträgt die Informationstiefe des verwendeten UV-Raman-Spektrometers einige Nanometer, während die Informationstiefe eines UV-Vis-Spektrometers mehrere 10-100 nm betragen kann. Dementsprechend reagiert die

---

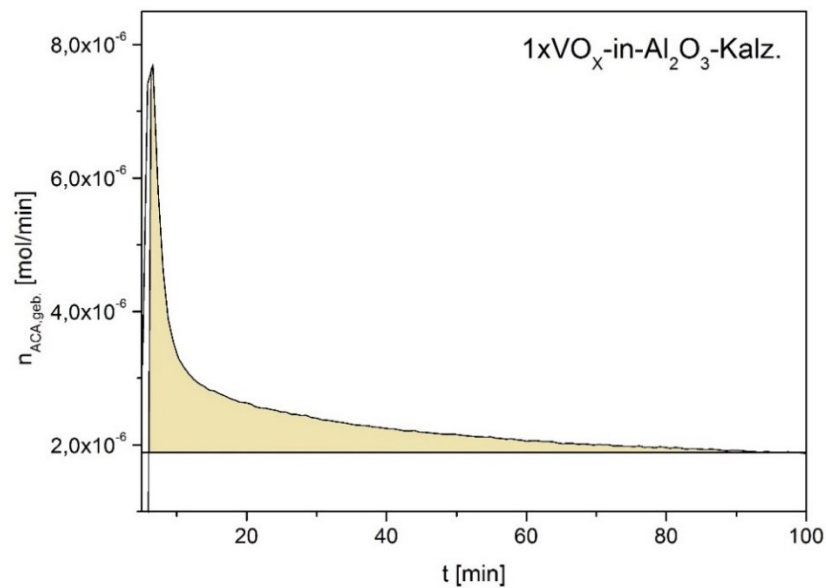
UV-Raman-Spektroskopie sensitiver auf Veränderungen der VO<sub>x</sub>-Spezies an der Probenoberfläche, wohingegen die UV-Vis-Spektroskopie ebenfalls Veränderungen im Probenvolumen der VO<sub>x</sub>-Katalysatoren detektieren kann. Alternativ wäre es möglich, dass unter Reaktionsbedingungen eine Komprimierung der Katalysatorpellets stattfand, die zu einer Verschiebung der Probenoberfläche aus der Fokusebene des Raman-Lasers führte und somit die Veränderungen in den Spektren verursachte.

Aus den Beobachtungen in den *operando*-UV-Vis-Spektren konnte abgeleitet werden, dass durch Kalzinieren der Katalysatoren eine wesentlich höhere Stabilität der VO<sub>x</sub>-Strukturen unter Reaktionsbedingungen erreicht werden konnte. Durch thermische Behandlung mit Ozon hergestellte Katalysatoren durchliefen unter Reaktionsbedingungen einen irreversiblen Abbau oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass der Anteil langkettiger oligomerer VO<sub>x</sub>-Spezies in den durch Ozonbehandlung hergestellten Proben vor der Reaktion deutlich größer war als bei den kalzinierten Proben. Daraus konnte abgeleitet werden, dass vor allem durch den Prozess des Kalzinierens die in den Abbildungen 22 und 24 gezeigten eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies hergestellt werden können. Möglicherweise erlaubte die größere spezifische Oberfläche der durch Kalzinieren hergestellten Proben eine bessere Dispersion der redoxaktiven Vanadiumzentren. Durch Behandlung mit Ozon hergestellte Proben schienen eine geringere Wechselwirkung zwischen VO<sub>x</sub> und Trägermaterial aufzuweisen. Der initial erhöhte Umsatz zu Acetaldehyd, der beim Einleiten des Ethanol über den mit Ozon behandelten Proben beobachtet wurde, deutet an, dass langkettige VO<sub>x</sub>-Oligomere zwar aktiver und selektiver in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd, jedoch weniger stabil, waren. Unabhängig vom Material der umgebenden Trägermatrix und der Art der thermischen Nachbehandlung zeigten alle getesteten Katalysatoren über eine Dauer von 1-2 h einen stabilen Umsatz zu Acetaldehyd, der im Bereich zwischen 3,5 und 24,3 % (siehe Tabelle 11) lag.

Bezüglich der TOF-Werte ist anzumerken, dass die realen Beladungsdichten geringer ausfielen als in Tabelle 8 angegeben, da die Vis-Raman-Spektren der Proben nicht auf kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schließen ließen (Ausnahme: 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.). Daher lagen die realen Beladungsdichten wahrscheinlich bei ≤ML (s.o.). Da somit nicht zwangsläufig alle Vanadiumatome in der ODH katalytisch aktive Redoxzentren darstellten, sind die tatsächlichen TOF-Werte als wesentlich größer anzusetzen.

### 5.2.2. Anaerobe Titration mit Ethanol

Die mittels ICP-OES ermittelten Beladungsdichten der eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren lagen mit >10 V/nm<sup>2</sup> deutlich über den Werten einer theoretischen Monolage (siehe Tabelle 8). Die einzige Ausnahme bildete der Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon, dessen Beladungsdichte mit 8 V/nm<sup>2</sup> im Bereich einer Monolage lag. Jedoch konnten mit Vis-Raman-Spektroskopie keine V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristallite detektiert werden (Ausnahme: 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.), die üblicherweise bei Beladungsdichten oberhalb einer VO<sub>x</sub>-Monolage entstehen.[60] Es ist daher wahrscheinlich, dass die tatsächlichen Beladungsdichten wesentlich geringer waren, als die ICP-OES-Analysen vermuten ließen und daher nicht alle VO<sub>x</sub>-Spezies zur Katalysatoroberfläche beitrugen und somit nur ein Teil aktiv als Katalysator an der Oxidation von Ethanol teilnehmen konnte. Basierend auf dieser Vermutung unterschätzen die in Tabelle 11 angegebenen TOF-Werte die tatsächliche Aktivität der VO<sub>x</sub>-Spezies. Jedoch ist die genaue Kenntnis der Anzahl aktiver Spezies essenziell, um die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren zu beurteilen. Zur quantitativen Bestimmung der aktiven VO<sub>x</sub>-Spezies wurde eine anaerobe Titration der an der ODH beteiligten Redoxzentren mit Ethanol durchgeführt. Hierzu wurden die nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren den gleichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt, wie in der zuvor beschriebenen ODH von Ethanol, jedoch in einer reinen Stickstoff/Ethanol-Atmosphäre ohne die Gegenwart von Sauerstoff. Unter Sauerstoffausschluss konnte während der Katalyse keine Reoxidation der aktiven Zentren stattfinden, wodurch eine Reduktion aller aktiven VO<sub>x</sub>-Spezies zum sukzessiven Aktivitätsverlust des Katalysators führte. Hierbei wurde angenommen, dass während der Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd eine Reduktion eines VO<sub>x</sub>-Zentrums von V<sup>5+</sup> zu V<sup>3+</sup> stattfindet. Somit konnte unter diesen Bedingungen jedes aktive VO<sub>x</sub>-Zentrum die Bildung genau eines Moleküls Acetaldehyd katalysieren. Entsprechend konnte die Anzahl der aktiven VO<sub>x</sub>-Zentren mit der Anzahl der gebildeten Acetaldehydmoleküle gleichgesetzt werden. Da die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd einen 2e<sup>-</sup>-Transfer darstellt wäre es jedoch ebenso denkbar, dass während dieses Prozesses 2 V<sup>5+</sup> zu 2 V<sup>4+</sup> reduziert werden. *In-situ*-XPS Untersuchungen von Andrushkevich *et al.* haben ergeben, dass unter anaeroben Bedingungen überwiegend die Reduktion von V<sup>5+</sup> zu V<sup>3+</sup> durch Reaktion mit Ethanol stattfindet, wohingegen nur geringe Mengen an V<sup>4+</sup> gebildet werden.[128] Unter Berücksichtigung der beiden möglichen Reduktionsprozesse ist die unter der Annahme einer Reduktion von V<sup>5+</sup> zu V<sup>3+</sup> berechnete Anzahl der aktiven VO<sub>x</sub>-Zentren als Untergrenze zu verstehen. Durch Auftragen der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit, wurde anschließend die Stoffmenge durch Integration bestimmt. Die dafür notwendige quantitative Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung sowie der Titrationsfortschritt wurden, wie auch in Kapitel 5.2.1, mittels IR-Gasphasenanalyse realisiert. Experimentelle Details sind dem Abschnitt „Materialien und Methoden“ (Kapitel 3) zu entnehmen. Abbildung 50 zeigt beispielhaft den Verlauf der Bildungsrate von Acetaldehyd über dem Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. unter anaeroben Bedingungen. Dabei ist ersichtlich, dass die Bildung von Acetaldehyd ansteigt, sobald Ethanol der Gasphase zugeschaltet wird. Die Bildungsrate nimmt anschließend durch die sukzessive Reduktion der zur Verfügung stehenden VO<sub>x</sub>-Redoxzentren ab. Dass die Bildungsrate nicht vollständig auf null absinkt ist vermutlich Undichtigkeiten in den Gasleitungen sowie Sauerstoffrückständen im Ethanol geschuldet. Die Gesamtstoffmenge des durch VO<sub>x</sub> gebildeten Acetaldehydes entspricht der farbig markierten Fläche in Abbildung 50. Diese ist äquivalent zur Anzahl redoxaktiver VO<sub>x</sub>-Spezies.



**Abbildung 50.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver VO<sub>x</sub>-Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.

Die Auftragungen der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit aller nanostrukturierten Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-MO mit eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies sind im Anhang in den Abbildungen 60-65 dargestellt. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse zusammengefasst und werden den Beladungsdichten gegenübergestellt, die aus den ICP-OES-Analysen abgeleitet wurden. Hierbei zeigte sich, dass die Beladungsdichten aktiver Redoxzentren  $L_{\text{Redox}}$  der durch Kalzinieren hergestellten Proben 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. bei 15-17 V/nm<sup>2</sup> lagen, wohingegen die der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon bei 8-9 V/nm<sup>2</sup> lagen. Die durch anaerobe Titration ermittelten Beladungsdichten der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub> lagen somit deutlich unterhalb derer, die durch ICP-OES-Analysen berechnet wurden. Mit 8 V/nm<sup>2</sup> liegt die Beladungsdichte der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon als einzige im Bereich einer theoretischen Monolage dispersen VO<sub>x</sub>. Die mittels Titration ermittelten Beladungsdichten auf den Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. und 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon lagen mit 490 bzw. 14 V/nm<sup>2</sup> deutlich oberhalb der Beladungsdichten, die mittels ICP-OES bestimmt wurden. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass TiO<sub>2</sub> während der ODH als Oxidationsmittel für V<sup>3+</sup> dient oder TiO<sub>2</sub> selbst die ODH von Ethanol katalysiert. Von Waleska *et al.* wurde bereits für disperses TiO<sub>x</sub> auf SBA-15 eine Aktivität in der ODH von Ethanol beschrieben, die vergleichbar zu der von dispersem VO<sub>x</sub> auf SBA-15 ist.[153] Entsprechend könnten sowohl die Reoxidation von V<sup>3+</sup> durch Ti<sup>4+</sup>, als auch die katalytische Aktivität von TiO<sub>2</sub> mit der anaeroben Titration redoxaktiver VO<sub>x</sub>-Zentren mit Ethanol konkurrieren und somit das Ergebnis verfälschen. Es wäre denkbar, dass diese Effekte bei kristallinem TiO<sub>2</sub> (Anatas), dass in der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. detektiert wurde, wesentlich stärker ausgeprägt sein könnten als bei amorphem TiO<sub>2</sub> in der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon, wie die scheinbare Beladungsdichte  $L_{\text{Redox}}$  von 490 V/nm<sup>2</sup> der kalzinierten Probe andeutet. Zur Validierung dieser Methode wurde ebenfalls die Probe 0,5VO<sub>x</sub>/SBA-15 mit bekannter Beladungsdichte ( $L_V = 0,5 \text{ V/nm}^2$ ) anaerob mit Ethanol titriert. Hierbei wurde deren Beladungsdichte zu 1 V/nm<sup>2</sup> bestimmt. Diese liegt um 0,5 V/nm<sup>2</sup> über dem erwarteten Wert und deutet an, dass sich trotz gründlichen Spülens Restsauerstoff in den Gasleitungen befand. Trotzdem liegt die berechnete Beladungsdichte in der gleichen Größenordnung und bestätigt für diese Messmethode eine Genauigkeit von etwa 0,5 V/nm<sup>2</sup>. Zusätzlich sind in Tabelle 12 die korrigierten TOF-Werte der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub> angegeben. Der Vergleich mit den TOF-Werten in Tabelle 11 zeigt, dass die korrigierten TOF-Werte der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon etwa um den Faktor 2 über den ursprünglich berechneten TOF-Werten liegen. Die TOF-Werte der durch Kalzinieren hergestellten Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. sind gegenüber den ursprünglichen

TOF-Werten nur geringfügig erhöht. Für die Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub> werden auf Grund der vermuteten konkurrierenden Prozesse keine korrigierten TOF-Werte angegeben.

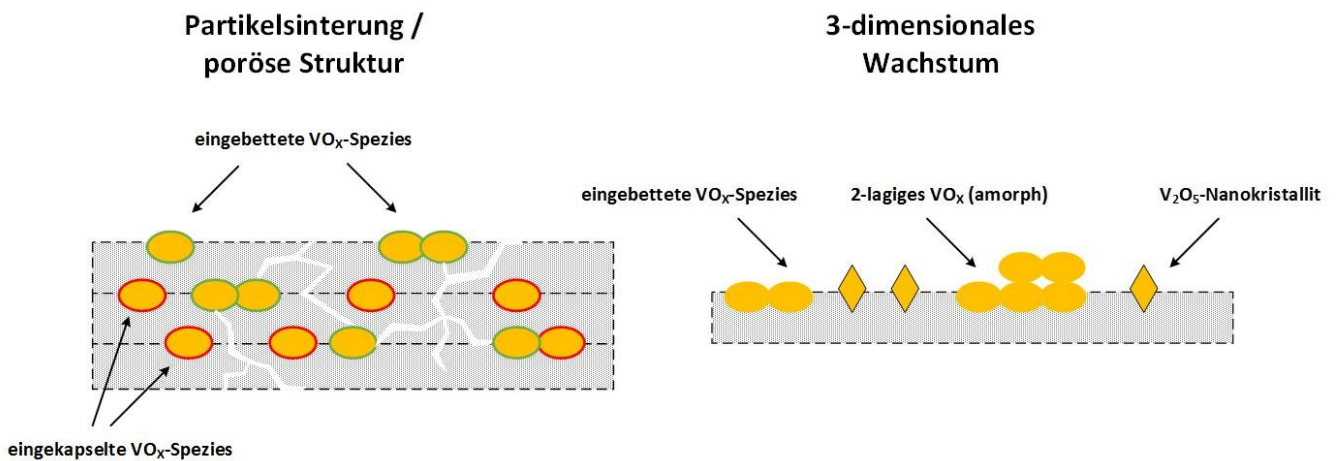
**Tabelle 12.** Vergleich der VO<sub>x</sub>-Beladungsdichten  $L_V$ , die aus den ICP-OES-Analysen ermittelt wurden mit den Beladungsdichten aktiver VO<sub>x</sub>-Redoxzentren  $L_{Redox}$ , die durch anaerobe Titration mit Ethanol quantifiziert wurden. Das Titrationsverfahren wurde mit einer Referenzprobe VO<sub>x</sub>/SBA-15 bekannter Beladungsdichte (0,5 V/nm<sup>2</sup>) validiert. Zusätzlich sind die korrigierten TOF-Werte angegeben.

Probe	$L_V$ [V/nm <sup>2</sup> ]	$L_{Redox}$ [V/nm <sup>2</sup> ]	$v_{TOF,korr}$ [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kalz.	22,5	17	1,70
1xVO <sub>x</sub> -in-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ozon	17,7	8	20,93
1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Kalz.	22,2	15	0,65
1xVO <sub>x</sub> -in-SiO <sub>2</sub> -Ozon	16,6	9	8,37
1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Kalz.	14,3	490	-
1xVO <sub>x</sub> -in-TiO <sub>2</sub> -Ozon	8,0	14	-
0,5VO <sub>x</sub> /SBA-15 <sup>1</sup>	0,5	1	-

<sup>1</sup> Referenzprobe, hergestellt durch Trockenimprägnierung mit Vanadium(V)-oxytriisopropoxid

Die Ergebnisse der anaeroben Titration mit Ethanol zeigen, dass die Beladungsdichten redoxaktiver VO<sub>x</sub>-Spezies auf allen getesteten Katalysatoren sehr hoch sind und mit Ausnahme der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon deutlich oberhalb einer theoretischen Monolage liegen. Für die Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon deuteten bereits die ICP-OES-Analysen eine Beladungsdichte von 8 V/nm<sup>2</sup> an, die in der Größenordnung einer Monolage VO<sub>x</sub> liegt. Jedoch wurde auf keiner der Proben (Ausnahme: 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.) kristallines V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> detektiert. Zur Interpretation dieser Daten sind in Abbildung 51 zwei Modelle zur Erklärung der Katalysatorstruktur mit einer hohen VO<sub>x</sub>-Beladungsdichten dargestellt. Möglicherweise führte die teilweise Sinterung der Katalysatorpartikel zu einem partiellen oder vollständigen Einschluss von VO<sub>x</sub>-Spezies (links). Somit könnten einige VO<sub>x</sub>-Spezies eingebettet in die Trägermatrix an der Oberfläche des Katalysators verbleiben, wohingegen andere durch die Sinterung vollständig von Trägermaterial umschlossen, eingekapselt im Volumen der Probe verschwinden. Durch poröse Strukturen, die während der thermischen Nachbehandlung zum Zersetzen des Graphenoxides entstanden oder eine gewisse Permeabilität des Materials für Ethanol und Sauerstoff könnten auch vollständig umschlossene VO<sub>x</sub>-Spezies die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd katalysieren. Eine alternative Erklärung der hohen Beladungsdichten wäre die Bildung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanokristalliten, die auf Grund ihrer geringen Größe in der Vis-Raman-Spektroskopie nicht sichtbar waren, bzw. die Ausbildung von amorphen VO<sub>x</sub>-Bi-, -Tri- und -Multilagen, die noch kein kristallines Wachstum auslösten (rechts).





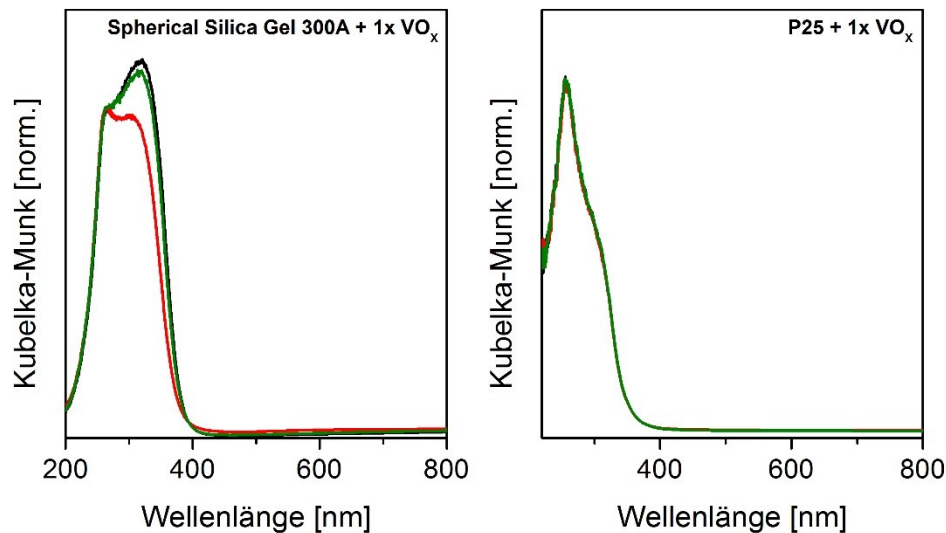
**Abbildung 51.** Schematische Darstellung zweier Modelle zur Erklärung der Katalysatorstruktur, unter Berücksichtigung der hohen Beladungsdichten, die oberhalb einer theoretischen Monolage disperser VO<sub>x</sub>-Spezies liegen. Links: Die Sinterung von Katalysatorpartikeln verursacht die vollständige Umschließung eines Teils der VO<sub>x</sub>-Spezies (rote Umrandung). Durch Porosität bzw. Permeabilität des Materials könnten diese trotzdem für Ethanol und Sauerstoff zugänglich sein (grüne Umrandung). Rechts: Neben eingebetteten mono- und oligomeren VO<sub>x</sub>-Spezies könnten zudem 3-dimensionale Strukturen, wie amorphe mehrlagige VO<sub>x</sub>-Spezies oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nanokristallite auf der Katalysatoroberfläche vorliegen.

### 5.2.3. Getragenes Vanadiumoxid

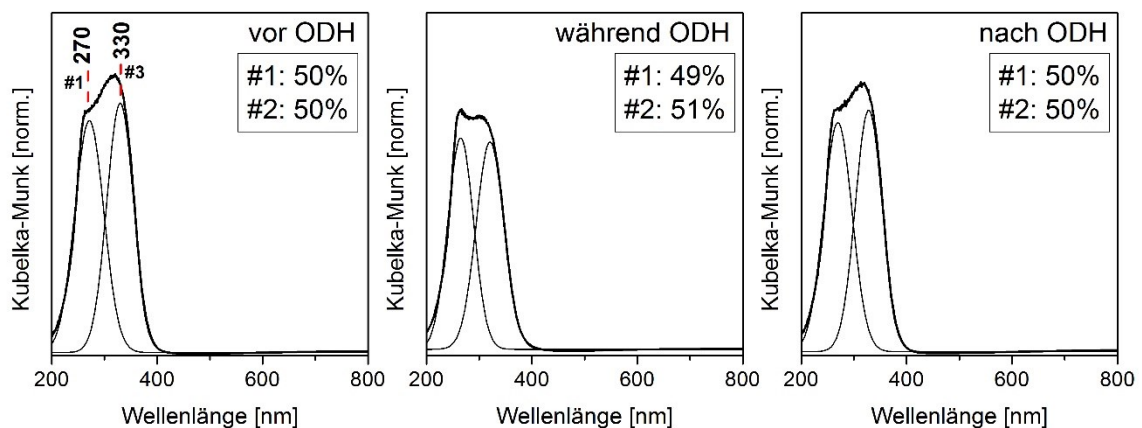
Zum Vergleich der Aktivität nanostrukturierter  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren mit herkömmlichen getragenen  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren wurden Spherical Silical Gel 300A mit Porendurchmessern von 30 nm (SSG300A, SiliCycle) sowie P25 (kristallin: Antas/Rutil, Sigma-Aldrich) mittels ALD mit einem Zyklus  $\text{VO}_x$  beschichtet und ebenfalls in der ODH von Ethanol im *operando*-Experiment untersucht. Zur Vereinfachung werden diese im Folgenden als Referenzkatalysatoren bezeichnet. Die dabei aufgenommenen *operando*-UV-Vis-Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt. Um Vergleichbarkeit in den Bandenprofilen herzustellen, wurden die Spektren auf das erste Absorptionsmaximum bei 260 nm normiert. Spektren, die vor der Reaktion aufgenommen wurden, sind in schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion in rot und Spektren nach der Reaktion in grün. Die relativen Gasphasenanteile von Acetaldehyd,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , berechnet aus der IR-Gasphasenanalyse sind in den Abbildungen 54 und 55 dargestellt. Eine Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften ( $S_{\text{BET}}$ ,  $w_v$  und  $L_v$ ) sowie der katalytischen Aktivitäten dieser Katalysatoren in der Ethanol-ODH ist in Tabelle 13 gegeben.

Die *operando*-UV-Vis-Spektren des  $\text{VO}_x$ -beschichteten Silica Gels zeigen eine deutliche Bandendynamik, ausgelöst durch das Zu- und Abschalten des Ethanols in der Gasphase. Im dehydratisierten Zustand absorbierte der Katalysator Licht im Wellenlängenbereich von 200-400 nm. Das Spektrum entstand dabei aus der Überlagerung zweier Absorptionsbanden bei 270 und 330 nm, die die Koexistenz monomerer und oligomerer  $\text{VO}_x$ -Spezies andeuten.[55] Trotz der hohen Beladungsdichte von  $2,4 \text{ V/nm}^2$ , die nahe der maximalen Beladungsdichte für eine theoretische Monolage auf einem  $\text{SiO}_2$ -Träger von etwa  $2,6 \text{ V/nm}^2$  lag, lassen die UV-Vis-Spektren nicht auf die Gegenwart langkettiger  $\text{VO}_x$ -Spezies schließen.[54] Dr. Philipp Waleska zeigte in seiner Dissertation das UV-Vis-Absorptionsspektrum einer mit  $2,2 \text{ V/nm}^2$  beladenen SBA-15-Probe.[65] Dieses weist bereits Absorption bis etwa 500 nm auf und deutet somit ebenfalls auf die Gegenwart längerer  $\text{VO}_x$ -Verkettungen hin, die hier bei einer etwas höheren Beladungsdichte nicht beobachtet werden konnten. Diese Beobachtung verdeutlicht die Überlegenheit der ALD-Methode gegenüber den herkömmlichen Imprägnierungsverfahren. Durch Abscheidung aus der Gasphase kann eine gleichmäßige Verteilung der  $\text{VO}_x$ -Spezies auf der gesamten Oberfläche des Trägers erzeugt und somit auch bei hohen Beladungsdichten eine hohe Dispersion ermöglicht werden. Während der Reaktion mit Ethanol deutete das UV-Vis-Spektrum eine Abnahme des relativen Anteils oligomerer Spezies an. Die Ergebnisse der Signalanpassungen in Abbildung 53 zeigen jedoch, dass die relativen Anteile der beiden Signalfächen ( $\text{VO}_4$ - und  $\text{VO}_x$ -Spezies) an der Gesamtfläche über das gesamte Experiment nahezu unverändert 50 % betrugen. Das zweite Absorptionsmaximum erfuhr jedoch eine Blauverschiebung von 320 auf nun 310 nm und lässt somit auf eine Abnahme des mittleren Oligomierungsgrades unter Reaktionsbedingungen schließen. In der Regenerationsphase konnten die ursprünglichen Intensitätsverhältnisse nahezu vollständig wiederhergestellt werden. Das Intensitätsmaximum bei 310 nm wurde erneut auf die anfängliche Wellenlänge von 330 nm rotverschoben. Der Anteil oligomerer  $\text{VO}_x$ -Spezies war gegenüber dem Ausgangszustand leicht vermindert.

Die *operando*-UV-Vis-Spektren des Katalysators  $\text{P25} + 1x \text{VO}_x$  zeigen Absorption im Bereich zwischen 220 und 350 nm. Dabei liegt das Absorptionsmaximum bei 260 nm. Eine Schulter konnte bei 310 nm beobachtet werden. Somit bestätigten die UV-Vis-Spektren den hohen Anteil monomerer  $\text{VO}_4$ -Einheiten an der  $\text{VO}_x$ -Population auf dieser Probe. Daneben deutet die Schulter bei 310 nm auf kurzkettige oligomere Spezies hin.[55, 56] Unter Reaktionsbedingungen wurde im Gegensatz zur Probe  $\text{SSG300A} + 1x \text{VO}_x$  keine Veränderung des Bandenprofils beobachtet, was auf die starke Wechselwirkung zwischen  $\text{VO}_x$  und  $\text{TiO}_2$  hindeutet. Die Bandkantenenergien der beiden Referenzkatalysatoren  $\text{SSG300A} + 1x \text{VO}_x$  und  $\text{P25} + 1x \text{VO}_x$  können über die Tauc-Plot-Methode (siehe Anhang) zu 3,1 ( $\text{SSG300A} + 1x \text{VO}_x$ ) und 3,2 eV ( $\text{P25} + 1x \text{VO}_x$ ) bestimmt werden. Daraus konnte die mittlere Anzahl an V-O-V-Bindungen pro  $\text{VO}_x$ -Spezies zu 2,25 für  $\text{SSG300A} + 1x \text{VO}_x$  und 1,75 für  $\text{P25} + 1x \text{VO}_x$  abgeschätzt werden.[55] Auf den Katalysatoroberflächen lagen demnach überwiegend mono- und dimere, auf  $\text{SSG300A}$  ebenfalls trimere  $\text{VO}_x$ -Spezies vor.

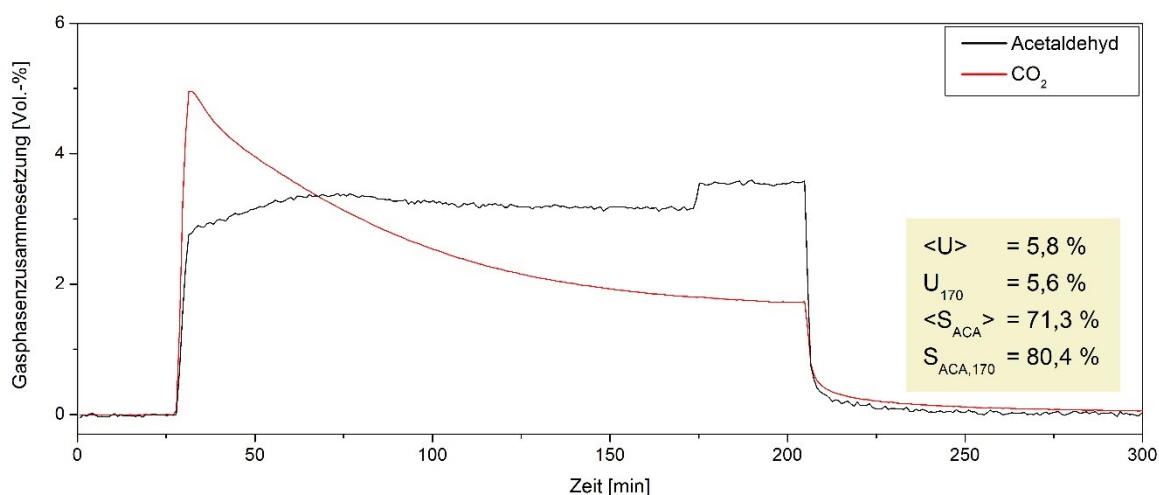


**Abbildung 52.** Auf das erste Absorptionsmaximum normierte *operando*-UV-Vis-Spektren während der ODH von Ethanol der mit einem ALD-Zyklus  $\text{VO}_x$  beschichteten Trägermaterialien Spherical Silica Gel 300A und P25. Spektren die vor der Reaktion aufgenommen wurden sind schwarz dargestellt, Spektren während der Reaktion rot und Spektren nach der Reaktion grün. Alle Spektren wurden bei einer Probentemperatur von 120 °C aufgenommen. Der Gasfluss betrug konstant 50 mL/min. Vor der Reaktion: 92 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 8 Vol.-%  $\text{O}_2$ . Während der Reaktion: 91 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 8 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 1 Vol.-% Ethanol. Nach der Reaktion wurde die Probe bei 120 °C für 1 h mit 92 Vol.-%  $\text{N}_2$ , 8 Vol.-%  $\text{O}_2$  gespült, bevor das letzte Spektrum aufgenommen wurde.



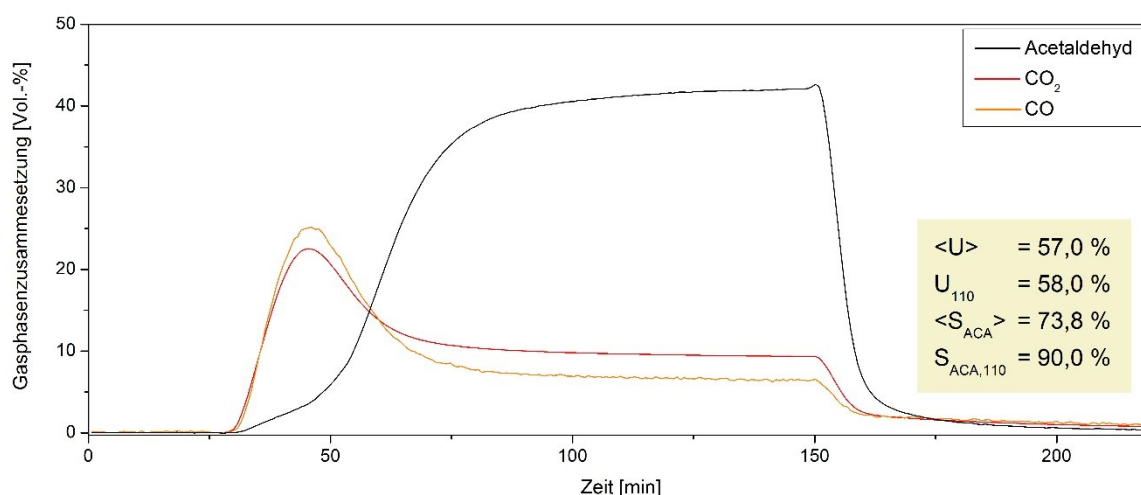
**Abbildung 53.** Signalanpassungen der *operando*-UV-Vis-Spektren der Probe Spherical Silica Gel 300A + 1x  $\text{VO}_x$ , die vor, während und nach der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol aufgenommen wurden. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf den relativen Anteil der jeweiligen Signalfäche an der Summe aller Signalfächen.

Die IR-Gasphasenanalyse über dem Katalysator SSG300A + 1x  $\text{VO}_x$  (Abbildung 54) lieferte über die Reaktionsphase einen gemittelten Umsatz von 5,8 %. Die mittlere Selektivität zu Acetaldehyd betrug 71,3 %. Im Gegensatz zu den eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren (siehe Kapitel 5.2.1) wurde kein initial erhöhter Umsatz zu Acetaldehyd beobachtet, hingegen jedoch eine anfänglich höhere Selektivität zu  $\text{CO}_2$ . Über den Reaktionsverlauf nahm der Umsatz zu  $\text{CO}_2$  kontinuierlich ab. Nach 150 min Reaktionszeit wurde eine leichte Umsatzsteigerung zu Acetaldehyd beobachtet. Der Umsatz nach 170 min betrug 5,6 %, bei einer Selektivität von 80,4 % zu Acetaldehyd. Da der Umsatz zu Acetaldehyd über den gesamten Reaktionsverlauf nahezu konstant war, konnte darauf geschlossen werden, dass die zuvor diskutierten strukturellen Veränderungen der  $\text{VO}_x$ -Spezies in diesem Fall keinen Einfluss auf die Bildung von Acetaldehyd nahmen, wohl aber auf die von  $\text{CO}_2$ . Diese Beobachtungen deuten an, dass getragene  $\text{VO}_4$ -Monomere gegenüber kurzkettigen Oligomeren eine höhere Selektivität zu Acetaldehyd aufwiesen, wie zuvor auch die *operando*-Spektroskopie an eingebetteten  $\text{VO}_x$ -Katalysatoren gezeigt hat.



**Abbildung 54.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd und CO<sub>2</sub> während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators Spherical Silica Gel 300A + 1x VO<sub>x</sub>.

Während der ODH von Ethanol über dem Katalysator P25 + 1x VO<sub>x</sub> wurde neben CO<sub>2</sub> ebenfalls CO als Nebenprodukt beobachtet (Abbildung 55). Zu Beginn der Reaktion zeigte die IR-Gasphasenanalyse einen nahezu vollständigen Umsatz zu CO<sub>2</sub> und CO an. Der Umsatz zu Ethanol begann erst nach etwa 25 min Reaktionszeit stark anzusteigen. Die Umsätze zu CO<sub>2</sub> und CO durchliefen ihr Maximum bei etwa 40 min Reaktionszeit, nahmen anschließend bis 75 min ab und verliefen danach konstant. Der Umsatz zu Acetaldehyd nahm bis zu einer Reaktionszeit von etwa 100 min kontinuierlich zu und war anschließend konstant. Gemittelt über die Reaktionszeit von 110 min betrug der Umsatz 57 %, die Selektivität zu Acetaldehyd 73,8 %. Nach 110 min betrug der Umsatz nahezu unverändert 58 %. Die Selektivität zu Acetaldehyd stieg von 73,8 deutlich auf 90 % an. Obwohl die *operando*-UV-Vis-Spektroskopie am Katalysator P25 + 1x VO<sub>x</sub> auf keine Veränderungen des Oligomerisierungsgrades der VO<sub>x</sub>-Spezies schließen lässt, wurden während der Reaktion mit Ethanol deutliche Änderungen von Umsatz und Selektivität beobachtet. Grund hierfür könnten Strukturveränderungen der aktiven Vanadiumzentren sein, die jedoch nicht den Oligomerisierungsgrad änderten. Ein Austausch von Liganden durch Umwandlung von Ti-O-V-Interphasenbindungen wäre denkbar.



**Abbildung 55.** Darstellung der relativen Gasphasenanteile [Vol.-%] für Acetaldehyd, CO<sub>2</sub> und CO während der oxidativen Dehydrogenierung von Ethanol zu Acetaldehyd unter Verwendung des Katalysators P25 + 1x VO<sub>x</sub>.

Der Vergleich der in diesem Kapitel diskutierten VO<sub>x</sub>-Referenzkatalysatoren auf SiO<sub>2</sub>- (Spherical Silica Gel 300A) und TiO<sub>2</sub>-Trägern (P25) zeigt, dass diese trotz ähnlicher spezifischer Oberflächen und Beladungsdichten deutliche

Unterschiede hinsichtlich ihrer Aktivität in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd aufweisen. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die physikalischen Charakteristika der beiden Katalysatoren sowie deren Aktivitäten in der ODH. Die gemittelten TOF-Werte können mithilfe der IR-Gasphasenanalyse zu 4,69 und  $31,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für SSG300A + 1x VO<sub>x</sub> und P25 + 1x VO<sub>x</sub> bestimmt werden. Es zeigt sich, dass P25 als Trägermaterial den TOF-Wert der VO<sub>x</sub>-Spezies um einen Faktor >6 erhöht. Neben der starken Wechselwirkungen zwischen Vanadium und Titan könnte hierbei der Effekt der kristallinen anatase und rutilen Phasen des P25 verstärkend auf den TOF-Wert wirken. Zuvor konnte bereits die Ausbildung von anatase TiO<sub>2</sub> am Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. beobachtet werden (siehe Abbildung 31). Jedoch war der TOF-Wert der Vanadiumzentren auf diesem Katalysator mit  $4,14 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  wesentlich geringer, wohingegen dessen Selektivität zu Acetaldehyd mit nahezu 100 % deutlich höher war.

**Tabelle 13.** Übersicht über die Probenzusammensetzung der VO<sub>x</sub>-beschichteten Referenzproben SSG300A und P25 sowie der gemittelten Umsätze, Selektivitäten zu Acetaldehyden und TOF-Werte während der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd bei 120 °C.

Probe	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	w <sub>v</sub> [Gew.-%]	L <sub>v</sub> [V/nm <sup>2</sup> ]	U <sub>EtOH</sub> [%]	S <sub>ACA</sub> [%]	v <sub>TOF</sub> [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]
SSG300A + 1x VO <sub>x</sub>	84	1,7	2,4	5,8	71,3	4,69
P25 + 1x VO <sub>x</sub>	57	1,0	2,1	57,0	73,8	31,09

Im direkten Vergleich zeigten die in Kapitel 5.2.1 diskutierten eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren ähnliche TOF-Werte wie der Katalysator SSG300A + 1x VO<sub>x</sub>. Die TOF-Werte lagen dabei im Bereich zwischen  $0,65 \cdot 10^{-3}$  (1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz.) und  $20,93 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon). Die Aktivität der Probe SSG300A + 1x VO<sub>x</sub> ist mit einem TOF-Wert von  $4,69 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  im unteren Mittelfeld angesiedelt. Im Vergleich mit der aktivsten nanostrukturierten Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon wies die Probe P25 + 1x VO<sub>x</sub> mit einem TOF-Wert von  $31,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  eine um einen Faktor 1,5 erhöhte, und somit mit Abstand die höchste Aktivität in der ODH von Ethanol auf. Im Trend zeigten die durch thermische Ozonbehandlung hergestellten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren gegenüber den kalzinierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren eine höhere Aktivität. Der größte TOF-Wert wurde von der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon ( $20,93 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), gefolgt von der Probe 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon ( $8,49 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) erzielt. Mit einer Selektivität zu Acetaldehyd von >85 % lieferten vor allem die durch Kalzinieren hergestellten eingebetteten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren deutlich höhere Selektivitäten als die Referenzkatalysatoren mit einer Selektivität von ~70 %. Ferner wies der Ethanolumsatz von nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren und VO<sub>x</sub>-Referenzkatalysatoren ein gegenläufiges Verhalten auf. Eingebettetes VO<sub>x</sub> verzeichnete beim ersten Kontakt mit Ethanol teilweise deutlich höhere Umsätze und Selektivitäten zu Acetaldehyd als im späteren Verlauf der Reaktion. Besonders ausgeprägt war dieses Verhalten am Beispiel des Katalysators 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon (siehe Abbildung 44) zu beobachten. Daneben begann der Umsatz zu Ethanol über dem Katalysator P25 + 1x VO<sub>x</sub> verzögert zum Zuschalten des Ethanols in der Gasphase. Daraus konnte abgeleitet werden, dass nanostrukturiertes, in eine Trägermatrix eingebettetes VO<sub>x</sub> eine durch seine Struktur und oder VO<sub>x</sub>-Träger-Wechselwirkungen hervorgerufene intrinsische Aktivität besitzt, die in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd überlegene Umsätze und Selektivitäten zu Acetaldehyd ermöglichte. Während diese Katalysatoren beim ersten Kontakt mit Ethanol eine partielle Deaktivierung erfuhren, durchlief der Katalysator P25 + 1x VO<sub>x</sub> eine Aktivierungsphase und lieferte erst nach ca. einer Stunde einen stabilen Umsatz bei konstanter Selektivität.

In Tabelle 14 sind die TOF-Werte und Selektivitäten verschiedener getragener VO<sub>x</sub>-Katalysatoren zusammengefasst, die aus Publikationen von Beck, Kilos, Andrushkevich, Kaichev, Nair, Yun und Waleska zusammengetragen wurden.[52, 99, 117, 118, 128, 129, 154] Zum Vergleich sind die TOF-Werte und Selektivitäten der in dieser Arbeit getesteten nanostrukturierten VO<sub>x</sub>-Katalysatoren mit angegeben. Dabei zeigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-getragene VO<sub>x</sub>-Katalysatoren TOF-Werte im Bereich zwischen 0,6 und  $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Der TOF-Wert des

Katalysators  $1xVO_x$ -in- $Al_2O_3$ -Kalz. liegt mit  $1,7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  im unteren Bereich der Skala, die des Katalysators  $1xVO_x$ -in- $Al_2O_3$ -Ozon mit  $20,93 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  deutlich über den publizierten Werten. Hinsichtlich der Selektivitäten zu Acetaldehyd zeigte die Probe  $1xVO_x$ -in- $Al_2O_3$ -Kalz. mit 95 % die beste Leistung. Die Selektivität der durch thermische Ozonbehandlung hergestellten Probe ist mit 87 % mit denen aus der Literatur vergleichbar. Mit  $4,14 \cdot 10^{-3}$  und  $8,49 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  liegen die TOF-Werte der in  $TiO_2$  eingebetteten  $VO_x$ -Katalysatoren um etwa ein bis zwei Größenordnungen unter den in der Literatur angegebenen Werten von teilweise  $> 100 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ . Die erzielten Selektivitäten zu Acetaldehyd sind vergleichbar. In  $SiO_2$  eingebettete  $VO_x$ -Spezies erzielten mit  $0,65 \cdot 10^{-3}$  (Kalz.) und  $8,37 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  (Ozon) TOF-Werte, die in der gleichen Größenordnung liegen, wie die der  $Al_2O_3$ -getragenen  $VO_x$ -Katalysatoren. Für  $SiO_2$ -geträgerte  $VO_x$ -Spezies, die mittels Trockenimprägnierung auf SBA-15 aufgetragen wurden, konnten aus den Daten von Waleska *et al.* bei einer Reaktionstemperatur von 128 °C TOF-Werte um  $0,5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  bestimmen werden, die somit nahezu die gleich Aktivität in der ODH von Ethanol zeigten, wie die der Probe  $1xVO_x$ -in- $SiO_2$ -Kalz. mit  $0,65 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ . [99] Die TOF-Werte der Probe  $1xVO_x$ -in- $SiO_2$ -Ozon sowie der Referenzprobe SSG300A +  $1x VO_x$  lagen um eine Größenordnung darüber. Hierbei unterstreicht der um etwa den Faktor 10 höhere TOF-Wert der Probe SSG300 +  $1x VO_x$ , im Vergleich zu den Proben von Waleska *et al.*, die Überlegenheit von Abscheidungsprozessen aus der Gasphase (hier: ALD) gegenüber Imprägnierungsverfahren (z.B. Trockenimprägnierung) hinsichtlich der Dispersion der  $VO_x$ -Spezies. Der TOF-Wert von kristallinem  $V_2O_5$  bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C wird von Beck *et al.* mit  $55 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  angegeben und liegt damit ebenfalls deutlich oberhalb der TOF-Werte, die von Katalysatoren in dieser Arbeit erzielt wurden. [52]

Beim Vergleich der TOF-Werte muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Experimente in der Literatur bei 150-200 °C durchgeführt wurden. Die Reaktionen im Rahmen dieser Arbeit wurden bei 120 °C durchgeführt. Der Vergleich mit  $TiO_2$ -getragenen  $VO_x$ -Katalysatoren, die in der Ethanol-ODH bei 110 und 120 °C getestet wurden, ergab für die Katalysatoren  $1xVO_x$ -in- $TiO_2$ -Kalz. und  $1xVO_x$ -in- $TiO_2$ -Ozon einen um das etwa 10-fache erhöhten TOF-Wert. Nach der van-'t-Hoff'schen Regel resultiert aus jeder Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 K eine Verdopplung/Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit. Jedoch handelt es sich dabei um eine grobe Näherung. Durch Zuhilfenahme der Arrhenius-Gleichung kann das Verhältnis der TOF-Werte ( $TOF_{200}/TOF_{120}$ ) bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 120 auf 200 °C wesentlich genauer abgeschätzt werden. Der Einfachheit halber wird dabei angenommen, dass die Aktivierungsenergie in dem betrachteten Temperaturfenster konstant ist. Die Aktivierungsenergie für die ODH von Ethanol über  $VO_x/Al_2O_3$ - bzw.  $VO_x/TiO_2$ -Katalysatoren wird von Beck *et al.* mit 91 kJ/mol ( $VO_x/Al_2O_3$ ) bzw. 66 kJ/mol ( $VO_x/TiO_2$ ) angegeben. [52] Daraus resultiert eine Erhöhungen der TOF-Werte um einen Faktor 30 ( $VO_x/TiO_2$ ) bis 110 ( $VO_x/Al_2O_3$ ), bedingt durch eine Temperaturerhöhung von 120 auf 200 °C während der ODH von Ethanol. Bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C wären demnach für alle Katalysatoren  $1xVO_x$ -in-MO (MO =  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) TOF-Werte zu erwarten, die die in der Literatur angegeben TOF-Werte um ein Vielfaches übersteigen.



**Tabelle 14.** Übersicht über die in der Literatur berichteten Aktivitäten getragener VO<sub>x</sub>-Katalysatoren in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd. Angegeben sind die Reaktionstemperatur, die TOF-Werte sowie die Selektivität zu Acetaldehyd. Die katalytischen Daten der in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren sind farbig hinterlegt. Die TOF-Werte der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub> wurden mit Hilfe der Ergebnisse der anaeroben Titration mit Ethanol korrigiert. Sie beziehen sich auf die Beladungsdichten redoxaktiver VO<sub>x</sub>-Spezies (siehe Tabelle 12).

Katalysator	T [°C]	v <sub>TOF</sub> [10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	S <sub>ACA</sub> [%]	Quelle
VO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	6,00*	85	[52]
	200	7,90	80	[118]
	180	0,6*	67	[129]
	120	1,70 <sup>1</sup> 20,93 <sup>2</sup>	95 <sup>1</sup> 87 <sup>2</sup>	Diese Arbeit
VO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	200	410,00*	>98	[52]
	180	21,70*	100	[129]
	150	3,60	68	[128]
	110	0,44	100	
	200	5,00	20	[117]
	120	0,75	90	
	200	100-1000	>99,5	[154]
VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	120	4,14 <sup>1</sup> 8,49 <sup>2</sup> 31,09 <sup>3</sup>	98 <sup>1</sup> 72 <sup>2</sup> 74 <sup>3</sup>	Diese Arbeit
	128	0,46-0,57	>98	[99]
	120	0,65 <sup>1</sup> 8,37 <sup>2</sup> 4,69 <sup>3</sup>	87 <sup>1</sup> 57 <sup>2</sup> 71 <sup>3</sup>	Diese Arbeit
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	200	55,00*	k.A.	[52]

<sup>1</sup> Probe hergestellt durch Kalzinieren

<sup>2</sup> Probe hergestellt durch therm. Ozonbehandlung

<sup>3</sup> Referenzprobe (ALD-beschichtet)

\* TOF-Wert zu Ethanol

### 5.3. Zusammenfassung und Fazit

In diesem Kapitel wurden die experimentellen Befunde der ODH von Ethanol über nanostrukturierten Katalysatoren  $1xVO_x$ -in-MO (MO =  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) diskutiert und deren Aktivität mit der von ALD-beschichteten Referenzkatalysatoren sowie Daten aus der Literatur verglichen. Durch die Einbettung der  $VO_x$ -Spezies in eine Metalloxidträgermatrix konnte eine größere Interphasengrenzfläche generiert und somit die Wechselwirkungen zwischen  $VO_x$  und Träger verstärkt werden. Hierbei konnte in *operando*-Experimenten gezeigt werden, dass sich dieser Effekt positiv auf deren Aktivität in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd hinsichtlich Umsatz und Selektivität auswirkt. Die UV-Vis-Spektroskopie erwies sich dabei im *operando*-Experiment als wertvolle Methode zur Untersuchung der Struktur der  $VO_x$ -Spezies unter Reaktionsbedingungen und zur Abschätzung der Aktivität der  $VO_x$ -Spezies in Abhängigkeit vom Oligomerisierungsgrad. Hierbei zeigte sich, dass langkettige oligomere  $VO_x$ -Spezies eine höhere Aktivität und Selektivität zu Acetaldehyd aufwiesen, unter Reaktionsbedingungen jedoch weniger stabil waren und schnell zu  $VO_4$ -Monomeren und kürzerkettigen Oligomeren degradierten. Im Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Herstellung der Katalysatoren durch i) Kalzinieren und ii) thermische Ozonbehandlung wiesen kalzinierte Proben gegenüber mit Ozon behandelten Proben unter Reaktionsbedingungen eine höhere Stabilität der  $VO_x$ -Strukturen auf. Vor, während und nach der Reaktion zeigten die UV-Vis-Spektren der kalzinierten Proben kaum Veränderungen im Bandenprofil, wohingegen die durch Behandlung mit Ozon hergestellten Proben hier irreversible Veränderungen aufwiesen. Zudem zeigten XPS-Analysen, dass die Probenzusammensetzung durch den Prozess der Ozonbehandlung verändert wurde. Aus diesen Befunden wurde abgeleitet, dass durch Behandlung mit Ozon hergestellte Proben eine scheinbar geringere Wechselwirkung zwischen  $VO_x$  und Metalloxidträger und somit auch eine geringere Stabilität unter Reaktionsbedingungen aufweisen. Zudem konnte durch anaerobe Titration mit Ethanol bestätigt werden, dass nicht alle Vanadiumatome als katalytisch aktive Redoxzentren während der ODH von Ethanol fungierten. Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass die tatsächliche Aktivität der aktiven Zentren größer anzunehmen ist, als die *operando*-Experimente vermuten ließen.

Im Vergleich mit getragenen  $VO_x$ -Spezies auf P25 und porösem  $SiO_2$ , die mittels  $VO_x$ -ALD hergestellt wurden, zeigten die nanostrukturierten Katalysatoren ähnliche TOF-Werte, jedoch eine höhere Selektivität zu Acetaldehyd von bis zu 98 %. Der Vergleich mit  $Al_2O_3$ - und  $SiO_2$ -getragenen  $VO_x$ -Katalysatoren aus der Literatur zeigte, dass die TOF-Werte der in  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  eingebetteten  $VO_x$ -Spezies trotz einer um 80 °C geringeren Reaktionstemperatur vergleichbar waren. Basierend auf der Arrhenius-Gleichung konnte berechnet werden, dass die eingebetteten  $VO_x$ -Spezies die TOF-Werte der  $TiO_2$ -getragenen  $VO_x$ -Spezies bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200 °C um ein Vielfaches übertreffen könnten. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C erzielten nahezu alle Katalysatoren  $1xVO_x$ -in-MO einen um das 10-fache höheren TOF-Wert als  $TiO_2$ -getragenes  $VO_x$  von dem Kaichev *et al.* und Andrushkevich *et al.* berichten (siehe Tabelle 14). [117, 128]

Die Ergebnisse bestätigten die hohe katalytische Aktivität der nanostrukturierten Katalysatoren  $1xVO_x$ -in-MO, die in der ODH von Ethanol zu Acetaldehyd TOF-Werte erzielten, die denen anderer  $VO_x$ -Katalysatoren deutlich überlegen sind. Über diesen neuartigen Ansatz zur Herstellung eingebetteter Metalloxidnanopartikel sind nanostrukturierte Katalysatoren zugänglich, die trotz der aufwändigen Synthese eine vielversprechende Alternative zu getragenen Katalysatoren bieten. Neben dem Einsatz als Katalysator in der ODH von Ethanol sind viele andere Anwendungsmöglichkeiten denkbar, z.B. in der ODH von Propan zu Propen, die bei einer deutlich höheren Reaktionstemperatur durchgeführt wird und daher u.a. besondere Anforderungen an die Stabilität des Katalysators stellt. [52]

---

## 6. Abschließende Diskussion und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Atomlagenabscheidung ein extrem vielfältig einsetzbares Verfahren darstellt, das neben der Abscheidung dünner Schichten auf planaren sowie porösen Substraten ebenfalls ein hohes Potential zur 3-dimensionalen Strukturierung von Oberflächen bietet. Unter Zuhilfenahme geeigneter reversibel bindender Templatmoleküle können so definierte Strukturen in der Größenordnung von 1-2 nm erzeugt werden. Diese stellen einen wichtigen Schritt in der Nanostrukturierung von Oberflächen dar, da solche Verfahren Strukturen mit einem hohen Maß an Homogenität und chemisch wohldefinierter Umgebung zugänglich machen. Mittels flächenselektiver ALD konnten zu diesem Zweck durch Umschichten von *p-tert*-Butylcalix[4]aren konische Nanokavitäten auf den Oberflächen von porösem SiO<sub>2</sub>, planaren Si-Wafern und Polymermembranen synthetisiert werden. Über optische Spektroskopie (IR, UV-Vis) und abbildende Methoden (TEM, AFM) konnte ein detailliertes Verständnis des Prozesses auf molekularer Ebene erlangt werden. Ferner zeigten Porositätsmessungen, dass die große spezifische Oberfläche von SBA-15, die dessen Attraktivität als Trägermaterial auszeichnet, während der Modifizierung der Porenwände weitgehend erhalten bleibt. Zusätzlich wurde aufgezeigt, dass die dafür notwendigen Syntheseschritte auch bei einer verminderten Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt werden können. Dieser Schritt war essenziell, um einer temperaturbedingten plastischen Schädigung der Porenstruktur von Polymermembranen während der Synthese von Nanokavitäten vorzubeugen. Hierbei erwies sich die Behandlung mit Ozon bei niedrigen Temperaturen als effiziente Alternative zum Kalzinieren zur Zersetzung organischer Templatmoleküle.

Die auf diese Weise erhaltenen Nanokavitäten bieten ein hohes Potential für weiterführende Experimente. Über den erfolgreichen Einsatz in der heterogenen Katalyse als Molekularsieb zur Steigerung der Selektivität durch sterische Hinderung, wurde bereits von Canlas *et al.* berichtet.[77] Weiterführend wurde von Bo *et al.* die selektive fotokatalytisch induzierte Abscheidung von Silbernanopartikeln in Nanokavitäten demonstriert.[86] Das postsynthetische Befüllen der Nanokavitäten trägt in diesem Zusammenhang maßgeblich dazu bei, sinterungsresistente Katalysatoren zu entwickeln. Durch die Deponierung aktiver Materialien in den Kavitäten werden die Nanopartikel von dem Wandmaterial umschlossen, wodurch Katalysator-Träger-Wechselwirkungen verstärkt werden. Neben einer erhöhten Stabilität wäre zu erwarten, dass die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und dem umgebenden Trägermaterial die Aktivität des Katalysators beeinflussen könnten. Da Vanadiumoxid eine zentrale Rolle in der heterogenen Katalyse einnimmt und in der Literatur vielfach als Modellkatalysator diskutiert wird, wäre es interessant, dessen selektive Deponierung in den Nanokavitäten anzustreben. Zudem ist es prinzipiell möglich, Nanokavitäten aus unterschiedlichen Materialien aufzubauen. Neben Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind z.B. TiO<sub>2</sub> und CeO<sub>2</sub> als Wandmaterialien von besonderem Interesse, da sie sich durch eine starke Wechselwirkung zu VO<sub>x</sub> auszeichnen und im Experiment eine erhöhte Aktivität gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-getragenen VO<sub>x</sub> beobachtet wurde.[52] Durch die einheitliche Struktur der Kavitäten und die definierte chemische Umgebung in deren Innerem könnte außerdem eine extrem hohe Homogenität der katalytischen Spezies erreicht werden. Um eine selektive Materialdeponierung in Nanokavitäten zu erreichen, wäre eine Kombination aus zusätzlicher Oberflächenpassivierung und Atomlagenabscheidung denkbar. Dazu könnten die Wände der Kavitäten passiviert werden und somit ALD-inhibierend wirken, während Calixaren zunächst als Platzhalter im Inneren der Nanokavitäten verbleibt. Die Nanokavitäten könnten anschließend durch eine selektive Entfernung des Calixarens freigelegt werden, wohingegen die restliche Oberfläche passiviert bliebe. Durch ALD könnte daraufhin z.B. Vanadiumoxid selektiv in den Nanokavitäten abgeschieden werden.

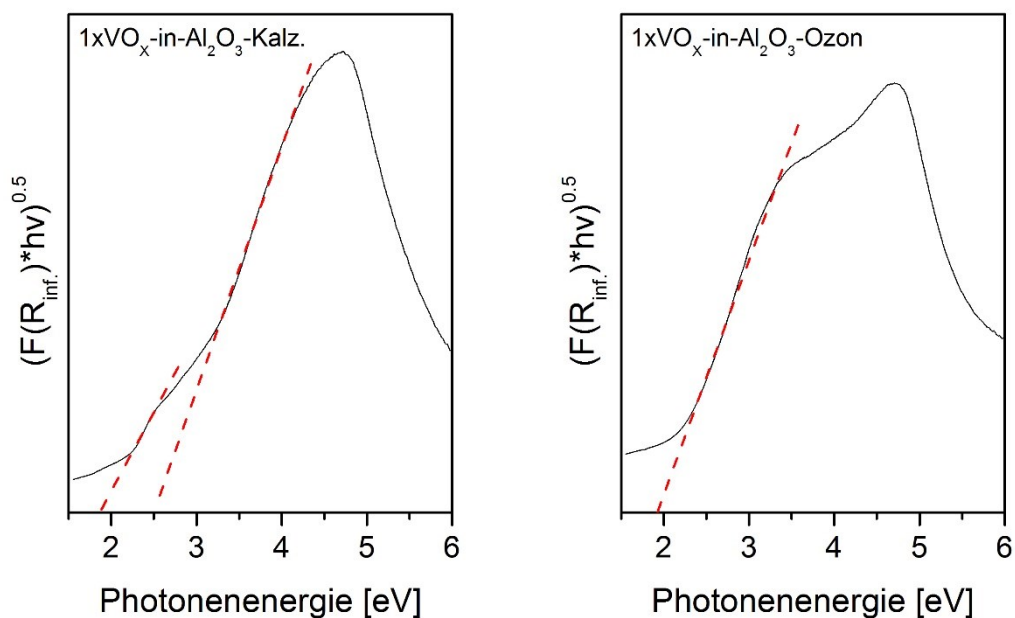
Zusätzlich könnte sich ALD als alternatives Verfahren in der Herstellung getragener Metalloxydkatalysatoren etablieren, welches gegenüber anderen Methoden eine bessere Dispersion durch Abscheidung aus der Gasphase ermöglicht. ALD bietet zudem die Möglichkeit, dünne Schichten auf diesen Katalysatoren abzuschneiden, um dessen Eigenschaften gezielt zu verändern. So könnte unter anderem untersucht werden, wie sich die Übersichtung getragener VO<sub>x</sub>-Katalysatoren mit TiO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub> auf deren Aktivität auswirkt, bzw. welchen Einfluss die Schichtdicke hat. Hierdurch könnten gezielt die Eigenschaften unterschiedlicher Materialien durch deren Kombination in einem System vereint werden.

---

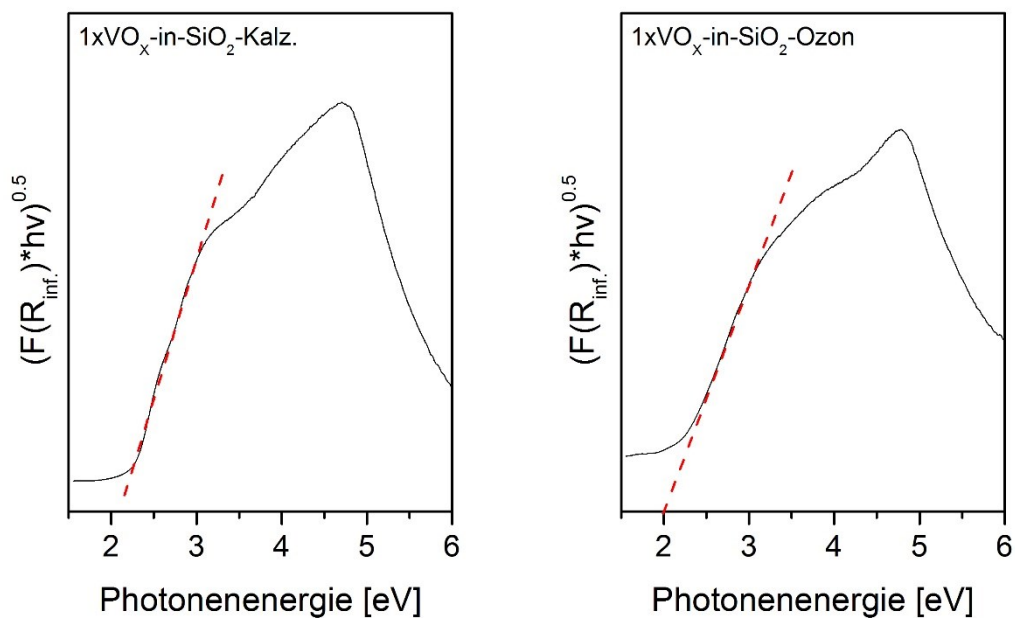
Im zweiten Teil der Arbeit wurde eine neue Methode zur Synthese getragener, nanostrukturierter Metalloxidkatalysatoren aufgezeigt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Maximierung der Wechselwirkungen zwischen katalytisch aktiver Spezies und Träger gelegt. Hierdurch wurde primär die Erhöhung von Aktivität und Stabilität der Katalysatoren forciert. Für dieses Vorhaben wurde ein templatbasierter ALD-Ansatz gewählt, wobei Graphenoxid als temporärer Träger disperser VO<sub>x</sub>-Spezies verwendet wurde. Die VO<sub>x</sub>-Spezies wurden anschließend mittels ALD in eine Metalloxidträgermatrix eingebettet und das Graphenoxid durch thermische Nachbehandlung entfernt. Durch die Umschichtung mit Metalloxiden konnte so eine im Gegensatz zu herkömmlichen getragenen VO<sub>x</sub>-Spezies vergrößerte Grenzfläche zwischen VO<sub>x</sub> und Metalloxid erzeugt werden. Mittels Thermogravimetrie und in *operando*-Experimenten konnte gezeigt werden, dass die VO<sub>x</sub>-Spezies während der Beschichtung nicht vollständig umschlossen wurden, sondern eine für die Katalyse essenzielle Phasengrenzfläche zwischen den VO<sub>x</sub>-Spezies und der Umgebung erhalten blieb. Im Vergleich mit Daten aus der Literatur zeigten nanostrukturierte Katalysatoren in der ODH von Ethanol eine erhöhte Aktivität.

Weiterhin zeigten Tests unterschiedlicher Methoden zum Entfernen des Graphenoxides, dass Proben, die mit Ozon behandelt wurden, eine höhere katalytische Aktivität in der ODH von Ethanol aufwiesen, jedoch anfällig für Degradation der VO<sub>x</sub>-Spezies unter Reaktionsbedingungen waren. Zusätzlich wurde während des Spülens mit Ozon eine scheinbare Materialabtragung an den Katalysatoren beobachtet, die deren Zusammensetzung an der Oberfläche nachhaltig veränderte. Kalzinierte Proben wiesen eine gute Stabilität über mehrere Stunden unter Reaktionsbedingungen auf. Unter dem Aspekt sinterungsresistenter VO<sub>x</sub>-Katalysatoren stellen somit die durch Kalzinieren hergestellten eingebetteten VO<sub>x</sub>-Spezies („1xVO<sub>x</sub>-in-MO-Kalz.“) eine vielversprechende Materialklasse dar. Deren hohe Aktivität und Stabilität in der ODH von Ethanol motivieren das aufwändige, mehrstufige Syntheseverfahren. In zukünftigen systematischen Studien an derartigen Katalysatoren ist es daher von besonderem Interesse, die Grenzen ihrer Stabilität auszuloten. Zu diesem Zweck könnten *operando*-Experimente bei erhöhtem Druck, höherer Temperatur und höherem Umsatz durchgeführt werden. Im Zuge dessen könnten die Katalysatoren z.B. in der ODH von Propan zu Propen getestet werden, welche erst bei deutlich höheren Temperaturen um 400 °C durchgeführt wird.[52] Weiterhin könnten Langzeitversuche unter Reaktionsbedingungen sowie Experimente mit mehreren Katalysezyklen dazu beitragen, die potentielle Überlegenheit eingebetteter VO<sub>x</sub>-Spezies gegenüber herkömmlichen getragenen VO<sub>x</sub>-Spezies zu untermauern.

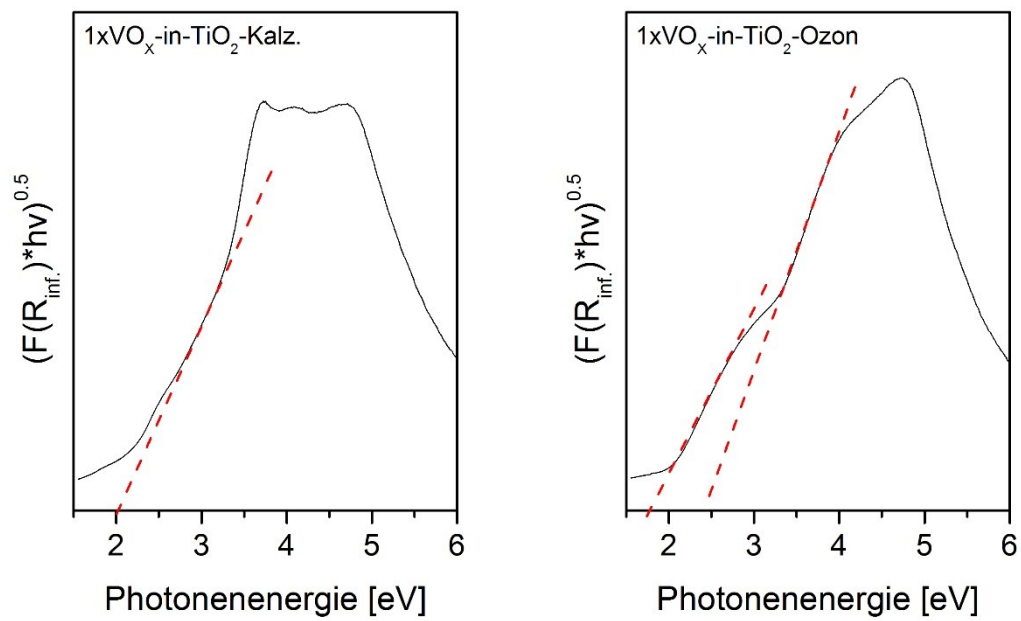
### Tauc-Plots der VO<sub>x</sub>-Katalysatoren



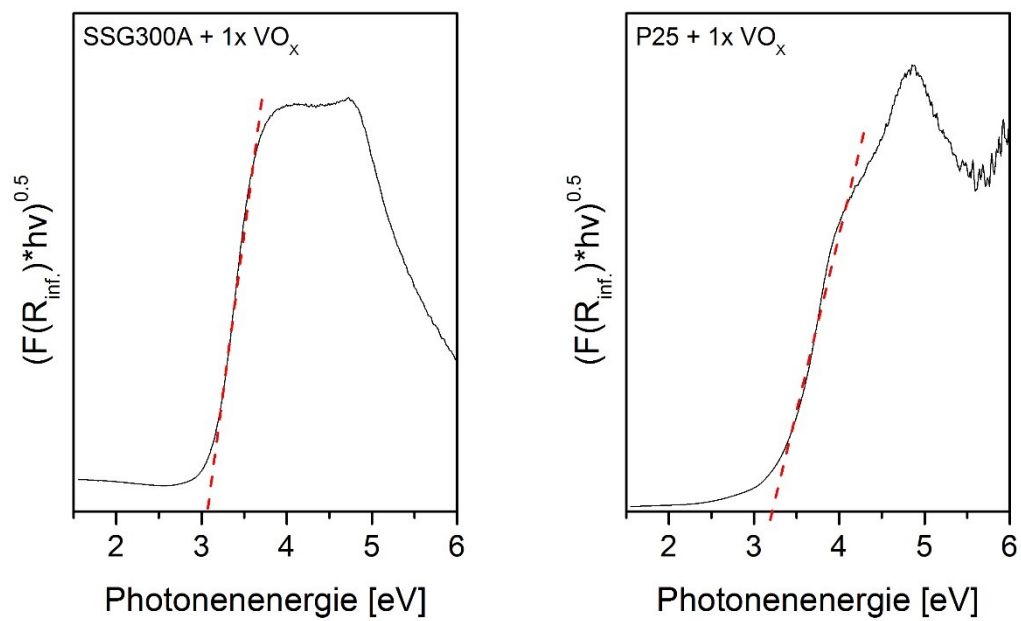
**Abbildung 56.** Tauc-Plots der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kalz. (links) und 1xVO<sub>x</sub>-in-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ozon (rechts).



**Abbildung 57.** Tauc-Plots der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. (links) und 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon (rechts).



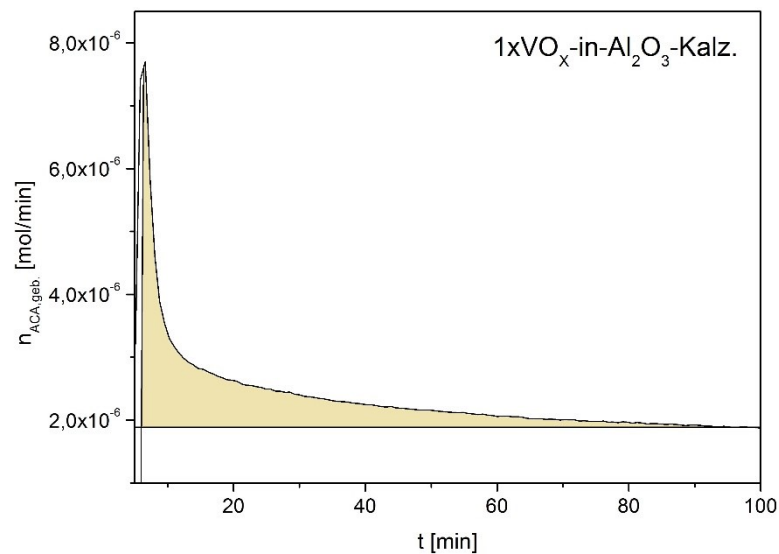
**Abbildung 58.** Tauc-Plots der Katalysatoren 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Kalz. (links) und 1xVO<sub>x</sub>-in-TiO<sub>2</sub>-Ozon (rechts).



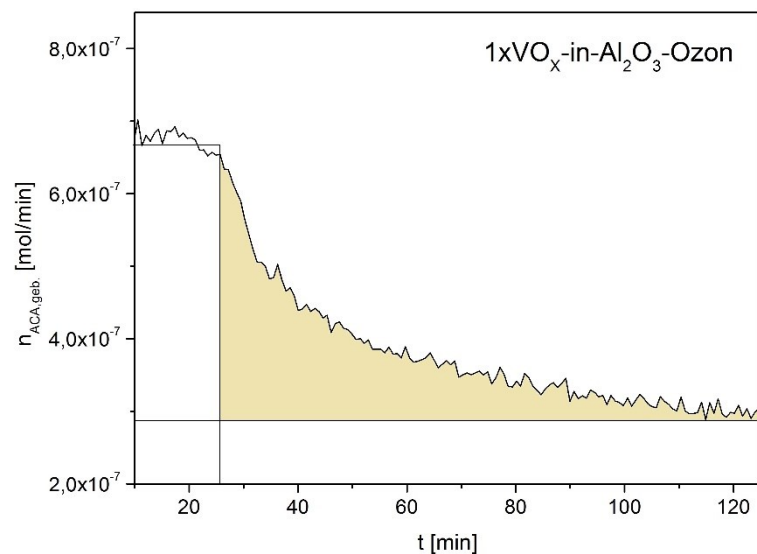
**Abbildung 59.** Tauc-Plots der Referenzkatalysatoren SSGA + 1x VO<sub>x</sub> (links) und P25 + 1x VO<sub>x</sub> (rechts).



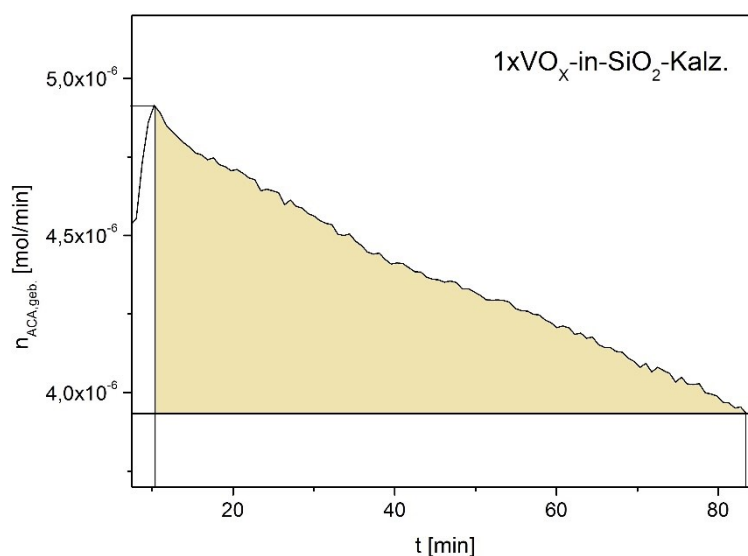
## Anaerobe Titration von $\text{VO}_x$ mit Ethanol



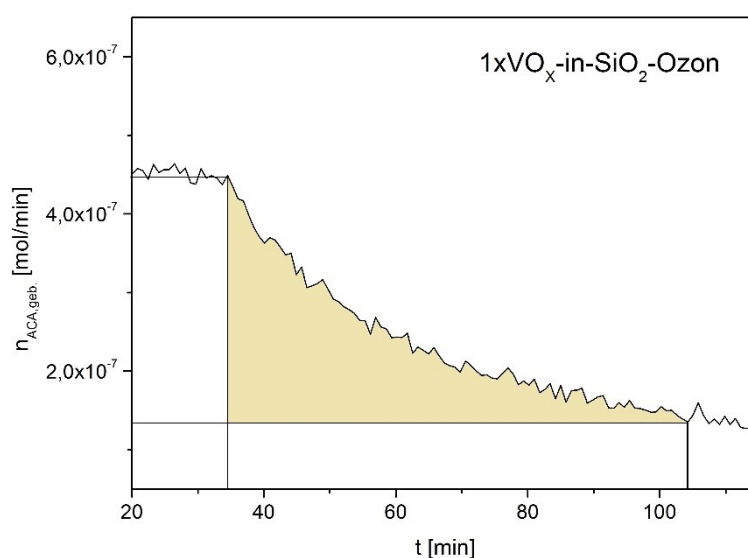
**Abbildung 60.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Kalz.}$  Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver  $\text{VO}_x$ -Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



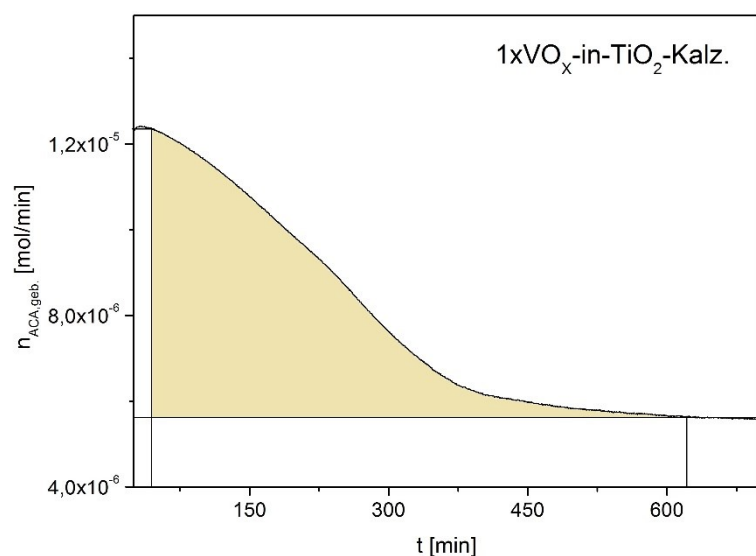
**Abbildung 61.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator  $1x\text{VO}_x\text{-in-Al}_2\text{O}_3\text{-Ozon}$ . Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver  $\text{VO}_x$ -Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



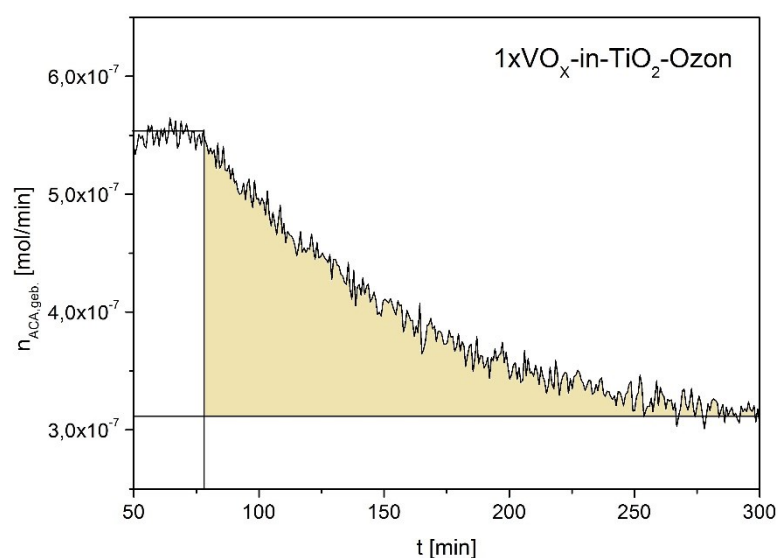
**Abbildung 62.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Kalz. Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver VO<sub>x</sub>-Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



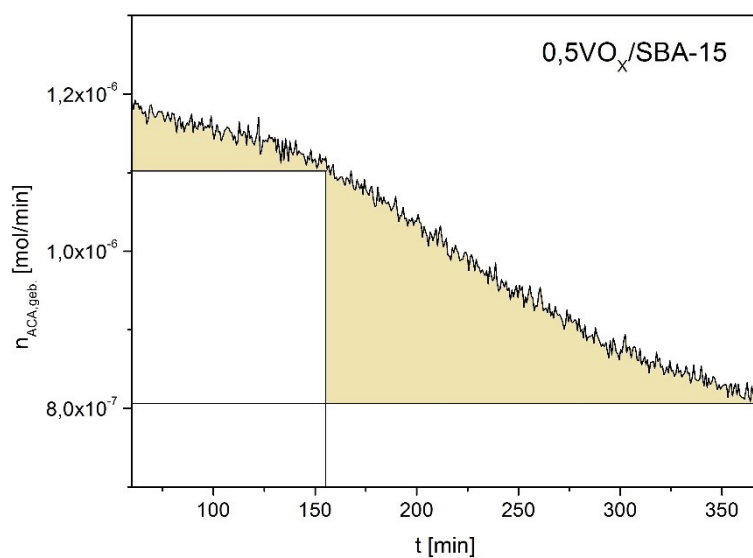
**Abbildung 63.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator 1xVO<sub>x</sub>-in-SiO<sub>2</sub>-Ozon. Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver VO<sub>x</sub>-Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



**Abbildung 64.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator  $1x\text{VO}_x\text{-in-TiO}_2\text{-Kalz.}$  Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver  $\text{VO}_x$ -Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



**Abbildung 65.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem nanostrukturierten Katalysator  $1x\text{VO}_x\text{-in-TiO}_2\text{-Ozon}$ . Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver  $\text{VO}_x$ -Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.



**Abbildung 66.** Auftragung der Bildungsrate von Acetaldehyd gegen die Zeit über dem Referenzkatalysator  $0,5\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  zur Validierung des Titrationsverfahrens. Die farbig markierte Fläche entspricht der Stoffmenge an gebildetem Acetaldehyd unter anaeroben Bedingungen und ist äquivalent zur Stoffmenge aktiver  $\text{VO}_x$ -Redoxzentren auf der Katalysatoroberfläche.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] V.P. Tanninen, M. Oikkonen, T.O. Tuomi, X-Ray-Diffraction Study of Thin Electroluminescent ZnS Films Grown by Atomic Layer Epitaxy, *Phys. Status Solidi A*, 67 (1981) 573-583.
- [2] M. Pessa, P. Huttunen, M.A. Herman, Atomic Layer Epitaxy and Characterization of CdTe-Films Grown on CdTe (110) Substrates, *J. Appl. Phys.*, 54 (1983) 6047-6050.
- [3] V.P. Tanninen, M. Oikkonen, T. Tuomi, Comparative-Study of the Crystal Phase, Crystallite Size and Microstrain in Electroluminescent ZnS-Mn Films Grown by Atomic Layer Epitaxy and Electron-Beam Evaporation, *Thin Solid Films*, 109 (1983) 283-291.
- [4] R.O. Tornqvist, J. Antson, J. Skarp, V.P. Tanninen, How the ZnS-Mn Layer Thickness Contributes to the Performance of AC Thin-Film EL-Devices Grown by Atomic Layer Epitaxy (ALE), *IEEE Trans. Electr. Dev.*, 30 (1983) 468-471.
- [5] M.A. Herman, M. Vulli, M. Pessa, Surface-Morphology of CdTe-Films Grown on CdTe (111) Substrates by Atomic Layer Epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 73 (1985) 403-406.
- [6] T. Suntola, J. Hyvarinen, Atomic Layer Epitaxy, *Annual Rev. Mater. Sci.*, 15 (1985) 177-195.
- [7] M.A. Tischler, S.M. Bedair, Growth and Characterization of Compound Semiconductors by Atomic Layer Epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 77 (1986) 89-94.
- [8] T. Yao, T. Takeda, Growth-Process in Atomic Layer Epitaxy of Zn Chalcogenide Single Crystalline Films on (100) GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 160-162.
- [9] J.G. Nelson, Epitaxial-Growth of ZnS and ZnSe on the Low Index Faces of GaAs Using Atomic Layer Epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (1987) 2140-2141.
- [10] M. Oikkonen, Ellipsometric Studies on Zinc-Sulfide Thin-Films Grown by Atomic Layer Epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 1385-1393.
- [11] A. Usui, H. Watanabe, Atomic Layer Epitaxy - A New Tool for Novel Modulated Semiconductor Structures, *J. Phys.*, 48 (1987) 21-28.
- [12] N.P. Dasgupta, X.B. Meng, J.W. Elam, A.B.F. Martinson, Atomic Layer Deposition of Metal Sulfide Materials, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 341-348.
- [13] H. Emmer, C.T. Chen, R. Saive, D. Friedrich, Y. Horie, A. Arbabi, A. Faraon, H.A. Atwater, Fabrication of Single Crystal Gallium Phosphide Thin Films on Glass, *Sci. Reports*, 7 (2017).
- [14] S.M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 111-131.
- [15] J.L. Lu, J.W. Elam, P.C. Stair, Atomic layer deposition-Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst "bottom-up" synthesis, *Surf. Sci. Rep.*, 71 (2016) 410-472.
- [16] C. Marichy, N. Pinna, Carbon-nanostructures coated/decorated by atomic layer deposition: Growth and applications, *Coordin. Chem. Rev.*, 257 (2013) 3232-3253.
- [17] X. Meng, Y.C. Byun, H.S. Kim, J.S. Lee, A.T. Lucero, L.X. Cheng, J. Kim, Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films: A Review of Recent Progress, Challenges, and Outlooks, *Materials*, 9 (2016).
- [18] P.C. Stair, Synthesis of Supported Catalysts by Atomic Layer Deposition, *Top. Catal.*, 55 (2012) 93-98.
- [19] J.W. Elam, M.D. Groner, S.M. George, Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition, *Rev. Sci. Instr.*, 73 (2002) 2981-2987.
- [20] Y. Du, X. Du, S.M. George, SiO<sub>2</sub> film growth at low temperatures by catalyzed atomic layer deposition in a viscous flow reactor, *Thin Solid Films*, 491 (2005) 43-53.
- [21] O. Sneh, M.L. Wise, A.W. Ott, L.A. Okada, S.M. George, Atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub> on Si(100) using SiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O in a binary reaction sequence, *Surf. Sci.*, 334 (1995) 135-152.
- [22] N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, A. Spende, B. Stuhn, M.E. Toimil-Molares, C. Trautmann, Conformal SiO<sub>2</sub> coating of sub-100 nm diameter channels of polycarbonate etched ion-track channels by atomic layer deposition, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6 (2015) 472-479.
- [23] M. Knez, K. Nielsch, L. Niinistö, Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 3425-3438.
- [24] N.A. Ray, R.P. Van Duyne, P.C. Stair, Synthesis Strategy for Protected Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7748-7756.
- [25] P. Ruff, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Hess, Surface structuring of mesoporous materials by controlled synthesis of nanocavities, *Microp. Mesop. Mater.*, 235 (2016) 160-169.
- [26] N. Sobel, C. Hess, Nanoscale Structuring of Surfaces by Using Atomic Layer Deposition, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 54 (2015) 15014-15021.
- [27] C.A. Wilson, R.K. Grubbs, S.M. George, Nucleation and growth during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition on polymers, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5625-5634.
- [28] A.S. Cavanagh, C.A. Wilson, A.W. Weimer, S.M. George, Atomic layer deposition on gram quantities of multi-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology*, 20 (2009).

- [29] D.B. Farmer, R.G. Gordon, Atomic layer deposition on suspended single-walled carbon nanotubes via gas-phase noncovalent functionalization, *Nano Lett.*, 6 (2006) 699-703.
- [30] J.W. Elam, J.A. Libera, T.H. Huynh, H. Feng, M.J. Pellin, Atomic Layer Deposition of Aluminum Oxide in Mesoporous Silica Gel, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 17286-17292.
- [31] A. Spende, N. Sobel, M. Lukas, R. Zierold, J.C. Riedl, L. Gura, I. Schubert, J.M. Moreno, K. Nielsch, B. Stuhn, C. Hess, C. Trautmann, M.E. Toimil-Molares, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated nanopores and nanotubes produced by ALD in etched ion-track membranes for transport measurements, *Nanotechnology*, 26 (2015) 335301-335311.
- [32] H. Kim, H.B.R. Lee, W.J. Maeng, Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2563-2580.
- [33] J. Liu, Y. Mao, E. Lan, D.R. Banatao, G.J. Forse, J. Lu, B. H.-O., T.O. Yeates, B. Dunn, J.P. Chang, Generation of Oxide Nanopatterns by Combining Self-Assembly of S-Layer Proteins and Area-Selective Atomic Layer Deposition, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 16908-16913.
- [34] J. Lu, J.W. Elam, P.C. Stair, Synthesis and Stabilization of Supported Metal Catalysts by Atomic Layer Deposition, *Acc. Chem. Res.*, 46 (2013) 1806-1815.
- [35] C. Marichy, M. Bechelany, N. Pinna, Atomic layer deposition of nanostructured materials for energy and environmental applications, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 1017-1032.
- [36] M.E. Toimil-Molares, Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 (2012) 860-883.
- [37] P. Dungen, M. Greiner, K.H. Bohm, I. Spanos, X. Huang, A.A. Auer, R. Schlogl, S. Heumann, Atomically dispersed vanadium oxides on multiwalled carbon nanotubes via atomic layer deposition: A multiparameter optimization, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 36 (2018).
- [38] H. Feng, J.L. Lu, P.C. Stair, J.W. Elam, Alumina Over-coating on Pd Nanoparticle Catalysts by Atomic Layer Deposition: Enhanced Stability and Reactivity, *Catal. Letters*, 141 (2011) 512-517.
- [39] Z. Gao, M. Dong, G. Wang, P. Sheng, Z. Wu, H. Yang, B. Zhang, G. Wang, J. Wang, Y. Qin, Multiply Confined Nickel Nanocatalysts Produced by Atomic Layer Deposition for Hydrogenation Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 54 (2015) 9006-9010.
- [40] A. Gervasini, P. Carniti, J. Keranen, L. Niinisto, A. Auroux, Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition, *Catal. Today*, 96 (2004) 187-194.
- [41] T.D. Gould, A.M. Lubers, B.T. Neltner, J.V. Carrier, A.W. Weimer, J.L. Falconer, J.W. Medlin, Synthesis of supported Ni catalysts by atomic layer deposition, *J. Catal.*, 303 (2013) 9-15.
- [42] J. Keranen, A. Auroux, S. Ek, L. Niinisto, Preparation, characterization and activity testing of vanadia catalysts deposited onto silica and alumina supports by atomic layer deposition, *Appl. Catal. A*, 228 (2002) 213-225.
- [43] J. Keranen, P. Carniti, A. Gervasini, E. Iiskola, A. Auroux, L. Niinisto, Preparation by atomic layer deposition and characterization of active sites in nanodispersed vanadia/titania/silica catalysts, *Catal. Today*, 91-2 (2004) 67-71.
- [44] J. Keranen, C. Guimon, E. Iiskola, A. Auroux, L. Niinisto, Atomic layer deposition and surface characterization of highly dispersed titania/silica-supported vanadia catalysts, *Catal. Today*, 78 (2003) 149-157.
- [45] J.H. Li, X.H. Liang, D.M. King, Y.B. Jiang, A.W. Weimer, Highly dispersed Pt nanoparticle catalyst prepared by atomic layer deposition, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 220-226.
- [46] J.L. Lu, B. Liu, J.P. Greeley, Z.X. Feng, J.A. Libera, Y. Lei, M.J. Bedzyk, P.C. Stair, J.W. Elam, Porous Alumina Protective Coatings on Palladium Nanoparticles by Self-Poisoned Atomic Layer Deposition, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 2047-2055.
- [47] B.J. O'Neill, D.H.K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P.C. Stair, C.L. Marshall, J.W. Elam, T.F. Kuech, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Catalyst Design with Atomic Layer Deposition, *ACS Catal.*, 5 (2015) 1804-1825.
- [48] L. Yang, L. Jiang, W.S. Fu, A.W. Weimer, X. Hu, Y. Zhou, TiO<sub>2</sub> quantum dots grown on graphene by atomic layer deposition as advanced photocatalytic hybrid materials, *Appl. Phys. A*, 123 (2017).
- [49] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, Inc., (2006).
- [50] R. Schlögl, Katalytische Ammoniaksynthese – eine “unendliche Geschichte”?, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 2050-2055.
- [51] F. Schüth, Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie, *Chemie in unserer Zeit*, 40 (2006) 92-103.
- [52] B. Beck, M. Harth, N.G. Hamilton, C. Carrero, J.J. Uhlrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H.J. Freund, R. Schlogl, J. Sauer, R. Schomacker, Partial oxidation of ethanol on vanadia catalysts on supporting oxides with different redox properties compared to propane, *J. Catal.*, 296 (2012) 120-131.



- [53] C.A. Carrero, C.J. Keturakis, A. Orrego, R. Schomacker, I.E. Wachs, Anomalous reactivity of supported  $V_2O_5$  nanoparticles for propane oxidative dehydrogenation: influence of the vanadium oxide precursor, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 12644-12653.
- [54] X.T. Gao, S.R. Bare, B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, In situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10842-10852.
- [55] D. Nitsche, C. Hess, Structure of Isolated Vanadia and Titania: A Deep UV Raman, UV-Vis, and IR Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 1025-1037.
- [56] Q.Q. Shi, Y. Li, Y. Zhou, S. Miao, N. Ta, E.S. Zhan, J.Y. Liu, W.J. Shen, The shape effect of  $TiO_2$  in  $VO_x/TiO_2$  catalysts for selective reduction of NO by  $NH_3$ , *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 14409-14415.
- [57] I.E. Wachs, Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catal. Today*, 27 (1996) 437-455.
- [58] I.E. Wachs, Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 11762-11769.
- [59] Z. Wu, P.C. Stair, S. Rugmini, S.D. Jackson, Raman Spectroscopic Study of  $V/\theta-Al_2O_3$  Catalysts: Quantification of Surface Vanadia Species and Their Structure Reduced by Hydrogen, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 16460-16469.
- [60] P.S. Waleska, C. Hess, Oligomerization of Supported Vanadia: Structural Insight Using Surface-Science Models with Chemical Complexity, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 18510-18519.
- [61] A. Gurlo, R. Riedel, In-situ- und Operando-Spektroskopie zur Untersuchung von Mechanismen der Gaserkennung, *Angew. Chem.*, 119 (2007) 3900-3923.
- [62] H. Kim, K.M. Kosuda, R.P. Van Duyne, P.C. Stair, Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4820-4844.
- [63] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, (2005).
- [64] C. Hess, J.D. Hoefelmeyer, T.D. Tilley, Spectroscopic characterization of highly dispersed vanadia supported on SBA-15, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 9703-9709.
- [65] P. Waleska, Dissertation: Entwicklung und Anwendungen der operando UV-Raman-Diagnostik an geträgerten Metalloxid-Katalysatoren, Technische Universität Darmstadt, (2017).
- [66] N. Sobel, Dissertation: Entwicklung einer Anlage zur thermischen Atomlagenabscheidung von nanoskaligen Metalloxiden auf poröse Substrate, Technische Universität Darmstadt, (2015).
- [67] D.R.E. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, (2005).
- [68] H.J. Butt, M. Jaschke, Calculation of thermal noise in atomic force microscopy, *Nanotechnology*, 6 (1995) 1-7.
- [69] P.J. de Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, Jumping mode scanning force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 3300-3302.
- [70] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, O. Marti, The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation, *Measur. Sci. Technol.*, 8 (1997) 1333-1338.
- [71] P.M. Spizig, Dissertation: Dynamische Rasterkraftmikroskopie, Universität Ulm, (2003).
- [72] P.Y. Apel, I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, A. Presz, B.A. Sartowska, Fabrication of nanopores in polymer foils with surfactant-controlled longitudinal profiles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 305302 (305307pp).
- [73] T.W. Cornelius, B. Schiedt, D. Severin, G. Pepy, M. Toulemonde, P.Y. Apel, P. Boesecke, C. Trautmann, Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering, *Nanotechnology*, 21 (2010) 155702 (155707pp).
- [74] E. Ferain, R. Legras, Track-etched membrane: dynamics of pore formation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B*, 84 (1994) 331-336.
- [75] Z. Zhu, Y. Maekawa, Q. Liu, M. Yoshida, Influence of UV light illumination on latent track structure in PET, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 236 (2005) 61-67.
- [76] J. Chen, Y.R. Li, L. Huang, C. Li, G.Q. Shi, High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process, *Carbon*, 81 (2015) 826-834.
- [77] C.P. Canlas, J. Lu, N.A. Ray, N.A. Grosso-Giordano, S. Lee, J.W. Elam, R.E. Winans, R.P. Van Duyne, P.C. Stair, J.M. Notestein, Shape-selective sieving layers on an oxide catalyst surface, *Nat. Chem.*, 4 (2012) 1030-1036.
- [78] P. Ruff, C. Dietz, R.W. Stark, C. Hess, Monitoring the Process of Nanocavity Formation on a Monomolecular Level, *Z. Phys. Chem.*, 232 (2018) 1227-1238.
- [79] C. Hess, R. Schlögl, Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations, *RSC Nanosci. Nanotechnol.*, 19 (2011).
- [80] E. Baktash, P. Littlewood, R. Schomacker, A. Thomas, P.C. Stair, Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane, *Appl. Catal. B*, 179 (2015) 122-127.

- [81] H.B. Zhang, X.K. Gu, C. Canlas, A.J. Kropf, P. Aich, J.P. Greeley, J.W. Elam, R.J. Meyers, J.A. Dumesic, P.C. Stair, C.L. Marshall, Atomic Layer Deposition Overcoating: Tuning Catalyst Selectivity for Biomass Conversion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 12132-12136.
- [82] R.B. Schoch, J.Y. Han, P. Renaud, Transport phenomena in nanofluidics, *Rev. Mod. Phys.*, 80 (2008) 839-883.
- [83] S.R. Deng, M. Kurttepli, D.J. Cott, S. Bals, C. Detavernier, Porous nanostructured metal oxides synthesized through atomic layer deposition on a carbonaceous template followed by calcination, *J. Mat. Chem. A*, 3 (2015) 2642-2649.
- [84] F. Munoz-Munoz, G. Soto, D. Dominguez, J. Romo-Herrera, Z.I. Bedolla-Valdez, G. Alonso-Nunez, O.E. Contreras, H. Tiznado, The control of thickness on aluminum oxide nanotubes by Atomic Layer Deposition using carbon nanotubes as removable templates, *Powder Technol.*, 286 (2015) 602-609.
- [85] M.H. Wang, Z. Gao, B. Zhang, H.M. Yang, Y. Qiao, S. Chen, H.B. Ge, J.K. Zhang, Y. Qin, Ultrathin Coating of Confined Pt Nanocatalysts by Atomic Layer Deposition for Enhanced Catalytic Performance in Hydrogenation Reactions, *Chem. Eur. J.*, 22 (2016) 8438-8443.
- [86] Z.Y. Bo, T.R. Eaton, J.R. Gallagher, C.P. Canlas, J.T. Miller, J.M. Notestein, Size-Selective Synthesis and Stabilization of Small Silver Nanoparticles on TiO<sub>2</sub> Partially Masked by SiO<sub>2</sub>, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 1269-1277.
- [87] P. Ruff, M. Carillo-Solano, N. Ulrich, A. Hadley, P. Kluth, M.E. Toimil-Molares, C. Trautmann, C. Hess, Nanoscale Structuring in Confined Geometries using Atomic Layer Deposition: Conformal Coating and Nanocavity Formation, *Z. Phys. Chem.*, 232 (2018) 1147-1171.
- [88] G.A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chem. Rev.*, 65 177-198.
- [89] C. Hess in: J. Reedijk, K.E. Poeppelemeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, Oxford, 7 (2013) 231-245.
- [90] A. Taguchi, F. Schuth, Ordered mesoporous materials in catalysis, *Microp. Mesop. Mater.*, 77 (2005) 1-45.
- [91] C.M. Yang, H.A. Lin, B. Zibrowius, B. Spliethoff, F. Schueth, S.C. Liou, M.W. Chu, C.H. Chen, Selective surface functionalization and metal deposition in the micropores of mesoporous silica SBA-15, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3205-3211.
- [92] R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis, *Langmuir*, 19 (2003) 160-165.
- [93] X. Chen, W.G. Zhao, F. Wang, J. Xu, Preparation and characterization of vanadium(IV) oxide supported on SBA-15 and its catalytic performance in benzene hydroxylation to phenol using molecular oxygen, *J. Nat. Gas Chem.*, 21 (2012) 481-487.
- [94] C. Hess, G. Tzolova-Muller, R. Herbert, The influence of water on the dispersion of vanadia supported on silica SBA-15: A combined XPS and raman study, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9471-9479.
- [95] B.M. Lin, X.X. Wang, Q. Guo, W. Yang, Q.H. Zhang, Y. Wang, Excellent catalytic performances of SBA-15-supported vanadium oxide for partial oxidation of methane to formaldehyde, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 860-861.
- [96] J. Liu, Z. Zhao, Z. Zhang, C.M. Xu, A.J. Duan, G.Y. Jiang, Selective Oxidation of Ethane over SBA-15 Mesoporous Zeolite Supported Vanadium-Based Oxide Catalysts, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 25 (2009) 2467-2474.
- [97] D. Nitsche, C. Hess, In situ diagnostics of catalytic materials using tunable confocal Raman spectroscopy, *J. Raman Spectr.*, 44 (2013) 1733-1738.
- [98] Y. Segura, P. Cool, P. Kustrowski, L. Chmielarz, R. Dziembaj, E.F. Vansant, Characterization of vanadium and titanium oxide supported SBA-15, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 12071-12079.
- [99] P. Waleska, S. Rupp, C. Hess, Operando Multiwavelength and Time-Resolved Raman Spectroscopy: Structural Dynamics of a Supported Vanadia Catalyst at Work, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 3386-3400.
- [100] A. Walter, R. Herbert, C. Hess, T. Ressler, Structural characterization of vanadium oxide catalysts supported on nanostructured silica SBA-15 using X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Centr. J.*, 4 (2010).
- [101] X.X. Wang, B.M. Lin, W. Yang, Q. Guo, Q.H. Zhang, Y. Wang, SBA-15 supported vanadium oxide catalyst for selective oxidation of methane, *Acta Chim. Sin.*, 62 (2004) 1738-1744.
- [102] P. Ruff, Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt, (2015).
- [103] V.L. Furer, E.I. Borisoglebskaya, V.V. Zverev, V.I. Kovalenko, The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations, *Spectrochim. Acta Part A*, 62 (2005) 483-493.
- [104] J.M. Notestein, E. Iglesia, A. Katz, Photoluminescence and charge-transfer complexes of calixarenes grafted on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 4998-5005.
- [105] J.M. Williams, T. Han, T.P. Beebe Jr., Determination of Single-Bond Forces from Contact Force Variances in Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 12 (1996) 1291-1295.
- [106] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie (1992).

- [107] M. Ali, B. Yameen, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, Biosensing and Supramolecular Bioconjugation in Single Conical Polymer Nanochannels. Facile Incorporation of Biorecognition Elements into Nanoconfined Geometries, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 16351-16357.
- [108] I. Vlassiounk, T.R. Kozel, Z.S. Siwy, Biosensing with Nanofluidic Diodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 8211-8220.
- [109] A. Mara, Z. Siwy, C. Trautmann, J. Wan, F. Kamme, An asymmetric polymer nanopore for single molecule detection, *Nano Lett.*, 4 (2004) 497-501.
- [110] C. Wang, Q. Fu, X. Wang, D. Kong, Q. Sheng, Y. Wang, Q. Chen, J. Xue, Atomic layer deposition modified track-etched conical nanochannels for protein sensing, *Anal. Chem.*, 87 (2015) 8227-8233.
- [111] W. Sparreboom, A. van den Berg, J.C. Eijkel, Principles and applications of nanofluidic transport, *Nat. Nanotechnol.*, 4 (2009) 713-720.
- [112] G. Beamson, D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA300 database, John Wiley & Sons, Chichester, (1992).
- [113] E.-L. Lakomaa, A. Root, T. Suntola, Surface reactions in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth from trimethylaluminium and water by atomic layer epitaxy, *App. Surf. Sci.*, 107 (1996) 107-115.
- [114] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, U.M. Graham, V.R.R. Pendyala, M. Martinelli, A. MacLennan, Y. Hu, B.H. Davis, Effect of sequence of P and Co addition over silica for Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A*, 538 (2017) 190-198.
- [115] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, *Catal. Today*, 78 (2003) 25-46.
- [116] Y.T. Chua, P.C. Stair, I.E. Wachs, A comparison of ultraviolet and visible Raman spectra of supported metal oxide catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 8600-8606.
- [117] V.V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, A.Y. Klyushin, A. Knop-Gericke, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, Redox mechanism for selective oxidation of ethanol over monolayer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, 338 (2016) 82-93.
- [118] B. Kilos, A.T. Bell, E. Iglesia, Mechanism and Site Requirements for Ethanol Oxidation on Vanadium Oxide Domains, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 2830-2836.
- [119] H. Kim, G.A. Ferguson, L. Cheng, S.A. Zygmunt, P.C. Stair, L.A. Curtiss, Structure-Specific Reactivity of Alumina-Supported Monomeric Vanadium Oxide Species, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 2927-2932.
- [120] N. Magg, B. Immaraporn, J.B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P.C. Stair, J. Sauer, H.-J. Freund, Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study, *J. Catal.*, 226 (2004) 88-100.
- [121] H.J. Tian, I.E. Wachs, L.E. Briand, Comparison of UV and visible Raman spectroscopy of bulk metal molybdate and metal vanadate catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23491-23499.
- [122] Z. Wu, Multi-wavelength Raman spectroscopy study of supported vanadia catalysts: Structure identification and quantification, *Chin. J. Catal.*, 35 (2014) 1591-1608.
- [123] Z. Wu, H.-S. Kim, P.C. Stair, S. Rugmini, S.D. Jackson, On the Structure of Vanadium Oxide Supported on Aluminas: UV and Visible Raman Spectroscopy, UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, and Temperature-Programmed Reduction Studies, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2793-2800.
- [124] M.S.B. de Castro, C.L. Ferreira, R.R. de Avelaz, Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> target at room temperature, *Inf. Phys. Technol.*, 60 (2013) 103-107.
- [125] L.E. Briand, O.P. Tkachenko, M. Guraya, X.T. Gao, I.E. Wachs, W. Grunert, Surface-analytical studies of supported vanadium oxide monolayer catalysts, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4823-4830.
- [126] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia, Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidative dehydrogenation reactions, *J. Catal.*, 181 (1999) 205-216.
- [127] C.A. Carrero, R. Schloegl, I.E. Wachs, R. Schomaeyer, Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts, *ACS Catal.*, 4 (2014) 3357-3380.
- [128] T.V. Andrushkevich, V.V. Kaichev, Y.A. Chesalov, A.A. Saraev, V.I. Bukhtiyarov, Selective oxidation of ethanol over vanadia-based catalysts: The influence of support material and reaction mechanism, *Catal. Today*, 279 (2017) 95-106.
- [129] H. Nair, J.E. Gatt, J.T. Miller, C.D. Baertsch, Mechanistic insights into the formation of acetaldehyde and diethyl ether from ethanol over supported VOx, MoOx, and WOx catalysts, *J. Catal.*, 279 (2011) 144-154.
- [130] B.M. Reddy, S. Mehdi, E.P. Reddy, Dispersion and Thermal-Stability of Vanadium-Oxide Catalysts Supported on Titania Silica Mixed-Oxide, *Catal. Lett.*, 20 (1993) 317-327.
- [131] F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijerhazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. Debeer, P.J. Gellings, Vanadium-Oxide Monolayer Catalysts .3. A Raman-Spectroscopic and Temperature-Programmed Reduction Study of Monolayer and Crystal-Type Vanadia on Various Supports, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2783-2791.

- [132] M. Melzer, T. Waechtler, S. Muller, H. Fiedler, S. Hermann, R.D. Rodriguez, A. Villabona, A. Sendzik, R. Mothes, S.E. Schulz, D.R.T. Zahn, M. Hietschold, H. Lang, T. Gessner, Copper oxide atomic layer deposition on thermally pretreated multi-walled carbon nanotubes for interconnect applications, *Microelectr. Engin.*, 107 (2013) 223-228.
- [133] M.J. Young, C.B. Musgrave, S.M. George, Growth and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition Films on sp(2)-Graphitic Carbon Substrates Using NO<sub>2</sub>/Trimethylaluminum Pretreatment, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 7 (2015) 12030-12037.
- [134] Y.C. Zhang, C. Guerra-Nunez, I. Utke, J. Michler, M.D. Rossell, R. Erni, Understanding and Controlling Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Deposited on Multiwalled Carbon Nanotubes by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 3379-3387.
- [135] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 19761-19781.
- [136] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4 (2010) 4806-4814.
- [137] M. Masteri-Farahani, M. Modarres, Clicked graphene oxide as new support for the immobilization of peroxophosphotungstate: Efficient catalysts for the epoxidation of olefins, *Coll. Surf. A*, 529 (2017) 886-892.
- [138] J.F. Shen, Y.Z. Hu, M. Shi, N. Li, H.W. Ma, M.X. Ye, One Step Synthesis of Graphene Oxide-Magnetic Nanoparticle Composite, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 1498-1503.
- [139] J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 1 (2006) 2327-2347.
- [140] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions - Their Use in Qualitative Analysis*, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1253-1294.
- [141] S.J. Pennycook, *Z-Contrast Transmission Electron-Microscopy - Direct Atomic Imaging of Materials*, *Annual Rev. Mater. Sci.*, 22 (1992) 171-195.
- [142] T. Gallasch, T. Stockhoff, D. Baither, G. Schmitz, Ion beam sputter deposition of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, *J. Power Sources*, 196 (2011) 428-435.
- [143] A. Gloskovskii, S.A. Nepijko, G. Schonhense, H.A. Therese, A. Reiber, H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, W. Tremel, M. Klimenkov, Spectroscopic and microscopic study of vanadium oxide nanotubes, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007).
- [144] J.F. Shen, B. Yan, M. Shi, H.W. Ma, N. Li, M.X. Ye, One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 3415-3421.
- [145] H.-S. Kim, P.C. Stair, Resonance Raman Spectroscopic Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalysts with 220 and 287 nm Excitation, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 4346-4355.
- [146] A. Weber, E.A. McGinnis, The Raman Spectrum of Gaseous Oxygen, *J. Mol. Spectr.*, 4 (1960) 195-200.
- [147] G.J. Exarhos, J.W. Schaaf, Raman-Scattering from Boron-Nitride Coatings at High-Temperatures, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 2543-2548.
- [148] J.E. Herrera, T.T. Isimjan, I. Abdullahi, A. Ray, S. Rohani, A novel nanoengineered VO<sub>x</sub> catalyst supported on highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for partial oxidation reactions, *Appl. Catal. A*, 417 (2012) 13-18.
- [149] J. Strunk, M.A. Banares, I.E. Wachs, Vibrational Spectroscopy of Oxide Overlayers, *Top. Catal.*, 60 (2017) 1577-1617.
- [150] X.T. Gao, I.E. Wachs, Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1261-1268.
- [151] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol, *Catal. Surv. Asia*, 15 (2011) 80-88.
- [152] L.J. Burcham, G. Deo, X.T. Gao, I.E. Wachs, In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation, *Top. Catal.*, 11 (2000) 85-100.
- [153] P. Waleska, C. Hess, Structural Dynamics of Dispersed Titania During Dehydration and Oxidative Dehydrogenation Studied by In Situ UV Raman Spectroscopy, *Catal. Letters*, 148 (2018) 2537-2547.
- [154] D.M. Yun, Y. Song, J. Herrera, Supported Vanadium Oxide Clusters in Partial Oxidation Processes: Catalytic Consequences of Size and Electronic Structure, *Chemcatchem*, 9 (2017) 3655-3669.

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

---

Name	Philip Ruff
Geburtsdatum und -ort	23.12.1990 in Frankfurt am Main
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Akademischer Werdegang

---

10/2015 – laufend	Promotion, Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt
10/2013 – 09/2015	Studium M. Sc. Chemie, Technische Universität Darmstadt Thesis: „ <b>Funktionalisierung und Charakterisierung von mesoporöserm Siliziumdioxid mit Nanokavitäten</b> “
10/2010 – 09-2013	Studium B. Sc. Chemie, Technische Universität Darmstadt Thesis: „ <b>Untersuchungen an hochdispersen Titanoxiden und Vanadiumoxiden mittels UV-Raman-Spektroskopie</b> “
08/2001 – 07/2010	Abitur, Ricarda-Huch-Gymnasium, Dreieich Sprendlingen

---

---

Philip Ruff  
Darmstadt, den 16. Oktober 2018